

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE MATERIALES  
E INGENIERÍA METALÚRGICA**

**Universidad Complutense de Madrid**

**Tesis Doctoral**



X-53-394051-5

**NUEVO MICROANÁLISIS CUANTITATIVO  
DE METALES EMPLEANDO MICROSCOPIA  
ELECTRÓNICA DE BARRIDO CON  
DISPERSIÓN DE ENERGÍAS DE RAYOS X**

**Juan Francisco Almagro Bello**

**Madrid, Octubre 1.999.**

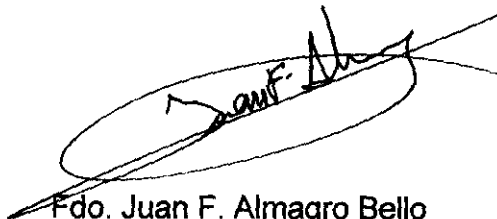


**NUEVO MICROANÁLISIS CUANTITATIVO DE METALES  
EMPLEANDO MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE  
BARRIDO CON DISPERSIÓN DE ENERGÍAS DE RAYOS X**

**Juan F. Almagro Bello**

Memoria de Investigación presentada  
para aspirar al grado de Doctor en  
Química.

Madrid, Octubre 1.999



Fdo. Juan F. Almagro Bello

Directores:

Prof. Dr. E. Otero Huerta

Prof. Dr. F. J. Pérez Trujillo

## **Agradecimientos**

A través de la presente quiero expresar mi más sincero agradecimiento

A Enrique Otero, por su dirección estratégica y su visión sobre las necesidades actuales en la caracterización de materiales.

A Fco. Javier Pérez Trujillo, por su apoyo constante y su atención en las distintas etapas del trabajo.

Al Departamento de Ciencia de Materiales, por su grata acogida, y en especial a Concha Merino y Pilar García, por su amabilidad y ayuda para solucionar cualquier contratiempo.

A Jaime Botella, por su amistad, por ser con su actitud un apoyo y un acicate día a día.

A todos los compañeros y amigos de los Laboratorios de ACERINOX, sin cuya ayuda no podría haber llegado hasta aquí. En especial a J. M. Baena, M. Guerrero, J. Piñero y S. Manzano, por su trabajo y sus discusiones siempre fructíferas.

A Juan Luis Baldonado, por estar siempre dispuesto a echar una mano.

A Carmen Luna, por todo su tiempo.

## ***ÍNDICE***



**INDICE****PÁGINA****PARTE PRIMERA.**

<b>FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>I. INTERÉS Y OBJETO DEL ESTUDIO .....</b>	<b>3</b>
<b>I.1. Innovaciones y ventajas del método .....</b>	<b>8</b>
<b>I.2. Objetivos de la Tesis .....</b>	<b>9</b>
<b>I.3. Antecedentes bibliográficos .....</b>	<b>10</b>
I.3.1. Evolución del microscopio electrónico de barrido.....	10
I.3.1.1. Desarrollo histórico de los microscopios electrónicos de barrido.....	11
I.3.2. Evolución del microanalizador por sonda de electrones .....	17
<b>I.4. Microscopía electrónica de barrido y microanálisis por dispersión de energías de rayos X.....</b>	<b>21</b>
I.4.1. El microscopio electrónico de barrido .....	22
I.4.1.1. Subsistemas en un SEM. Funcionamiento .....	22
I.4.1.2. Cañones de electrones.....	25
I.4.2. El espectrómetro de dispersión de energías de rayos X.....	29
I.4.2.1. Principios de funcionamiento .....	29
I.4.2.2. Mecanismo de detección.....	33
I.4.3. Microscopio FESEM analítico .....	34
<b>I.5. Interacción electrón–muestra .....</b>	<b>37</b>
I.5.1. Dispersión de electrones .....	37
I.5.1.1. Dispersión elástica.....	38
I.5.1.2. Dispersión inelástica .....	38
<b>I.6. Microanálisis cuantitativo .....</b>	<b>41</b>
I.6.1. Primeras aproximaciones. Modelo de Castaign.....	43
I.6.2. Modelo ZAF .....	43

I.6.3.	Modelo empírico.....	45
I.6.4.	Método de comparación con una sustancia patrón .....	46
I.6.5.	Método de construcción de curvas de calibrado.....	46
I.7.	<b>Patrones para microanálisis cuantitativo .....</b>	<b>47</b>
<b>II.</b>	<b>INSTRUMENTACIÓN Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....</b>	<b>49</b>
<b>II.1.</b>	<b>Instrumentación.....</b>	<b>51</b>
II.1.1.	Determinación de la composición química mediante técnicas de referencia .....	52
II.1.1.1.	Análisis por vía húmeda .....	52
II.1.1.1.1.	Espectrofotómetro ultravioleta–visible.....	52
II.1.1.1.2.	Espectrofotómetro de absorción atómica para medidas con llama .....	53
II.1.1.1.3.	Espectrómetro de emisión atómica con fuente de plasma con acoplamiento inductivo.....	53
II.1.1.2.	Análisis en fase sólida .....	54
II.1.1.2.1.	Espectrómetro de fluorescencia de rayos X multicanal simultáneo.....	55
II.1.1.2.2.	Espectrómetro de emisión con fuente de chispa multicanal simultáneo.....	56
II.1.1.2.3.	Determinador automático de carbono y azufre .....	58
II.1.1.2.4.	Determinador automático de nitrógeno y oxígeno .....	59
II.1.2.	Determinación de la microestructura y su composición química.....	59
II.1.2.1.	Microscopio metalográfico.....	60
II.1.2.2.	SEM y microanálisis .....	61
II.1.2.2.1.	Sistema SEM–EDS–WDS convencional .....	61
II.1.2.2.2.	Sistema FESEM–EDS (Ge).....	64
II.1.2.2.3.	Sistemas informáticos .....	66
II.1.3.	Equipos de preparación de materiales .....	67
II.1.3.1.	Horno de fusión.....	67
II.1.3.2.	Equipos de apoyo .....	67
<b>II.2.</b>	<b>Técnicas experimentales .....</b>	<b>68</b>
II.2.1.	Fabricación de chapas de materiales no comerciales.....	68
II.2.2.	Procedimiento para la certificación de la composición química de los aceros para su empleo como patrones secundarios.....	68
II.2.3.	Procedimiento para el estudio de la microestructura de los aceros seleccionados para su empleo como patrones de microanálisis.....	70
II.2.4.	Procedimiento para la fabricación del disco de patrones .....	72
II.2.4.1.	Fabricación de un disco como soporte del conjunto de patrones .....	72
II.2.4.2.	Ensamblaje del conjunto de patrones en el disco .....	72

II.2.4.2.1. Fijado de las piezas de acero .....	72
II.2.4.2.2. Construcción de la jaula de Faraday .....	72
II.2.4.3. Acabado final del disco de patrones .....	73
II.2.5. Adquisición de intensidades netas de una muestra .....	74
II.2.5.1. Introducción de la muestra a analizar .....	74
II.2.5.2. Fijación de las condiciones generales de trabajo .....	74
II.2.5.3. Condiciones electrónicas del sistema de análisis .....	75
II.2.5.4. Adquisición de espectros de emisión de la muestra .....	75
II.2.5.5. Tratamiento de espectros para obtención de intensidades netas .....	77
II.2.5.6. Estadística de depuración de datos .....	78
II.2.6. Calibración del sistema SEM-EDS para el microanálisis cuantitativo .....	79
II.2.6.1. Creación de la base de datos de trabajo .....	80
II.2.6.1.1. Obtención de intensidades netas de los patrones de acero .....	80
II.2.6.1.2. Construcción del fichero de la base de datos .....	80
<b>III. AJUSTE DE DATOS Y TRATAMIENTO ESTADÍSTICO .....</b>	<b>83</b>
<b>III.1. Distribución normal .....</b>	<b>87</b>
<b>III.2. Herramientas estadísticas para la optimización de las curvas de calibrado .....</b>	<b>88</b>
III.2.1. Medida de la calidad de un conjunto de datos .....	88
III.2.2. Estimadores estadísticos más usuales .....	90
III.2.2.1. Media aritmética; promedio .....	90
III.2.2.2. Varianza .....	91
III.2.2.3. Desviación estándar .....	92
III.2.2.4. Relación entre población, promedio y varianza .....	93
III.2.3. Medida de la interrelación de dos conjuntos de variables .....	93
<b>III.3. Modelos de ajuste para correlacionar intensidades medidas y concentraciones certificadas .....</b>	<b>95</b>
III.3.1. Coeficientes de determinación, $R^2$ y $R^2$ ajustado .....	95
<b>III.4. Método de selección de variables en un modelo multivariante polinómico .....</b>	<b>98</b>
III.4.1. Análisis de varianza. Test F .....	98
III.4.2. Introducción de variables .....	99
III.4.3. Extracción de variables .....	100
III.4.4. Selección de variables. Método stepwise .....	100

III.4.5. Peso de las variables en la ecuación.....	100
<b>III.5. Funcionamiento del programa estadístico .....</b>	<b>102</b>
III.5.1. Información introducida al programa estadístico .....	102
III.5.2. Selección de variables según el método stepwise .....	102
III.5.3. Ejemplo del funcionamiento del programa estadístico .....	103
 <b>PARTE SEGUNDA.</b>	
<b>DESARROLLO Y RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN .....</b>	<b>117</b>
 <b>IV. FABRICACIÓN DEL DISCO DE PATRONES DE ACEROS</b>	
<b>COMERCIALES .....</b>	<b>119</b>
IV.1. Selección de los aceros a emplear.....	122
IV.2. Análisis de la composición química de los aceros seleccionados .....	123
IV.2.1. Patrones internacionales .....	123
IV.2.2. Análisis de los patrones secundarios.....	124
IV.3. Estudio de la microestructura de los aceros.....	126
IV.4. Diseño y fabricación del disco de patrones .....	131
IV.5. Patente del disco de patrones.....	135
 <b>V. OPTIMIZACIÓN DE UN SEM-EDS PARA EL MICROANÁLISIS .....</b>	<b>137</b>
V.1. Descripción de las condiciones físicas y geométricas del sistema.....	140
V.2. Estabilidad del haz de electrones.....	142
V.3. Estudio de las variables electrónicas del sistema .....	143
V.3.1. Método de trabajo .....	143
V.3.2. Constante de tiempo del analizador multicanal .....	144
V.3.3. Potencial de aceleración del haz de electrones.....	147
V.3.4. Densidad de entrada de rayos X al detector .....	150
V.3.5. Tiempo de adquisición de rayos X.....	153
V.3.6. Optimización del conjunto de variables .....	154

<b>V.4. Cálculo de la resolución del detector .....</b>	<b>157</b>
 <b>VI. MODELO DE REGRESIÓN PARA EL MICROANÁLISIS CUANTITATIVO .....</b>	<b>159</b>
<b>VI.1. Creación de la base de datos de intensidades .....</b>	<b>163</b>
VI.1.1. Obtención de los espectros de emisión de los patrones .....	163
VI.1.2. Extracción de las intensidades netas para la base de datos .....	169
VI.1.3. Análisis de la base de datos.....	180
VI.1.3.1. Silicio.....	180
VI.1.3.2. Cromo .....	182
VI.1.3.3. Manganeso.....	183
VI.1.3.4. Hierro .....	183
VI.1.3.5. Níquel .....	184
VI.1.3.6. Cobre .....	184
VI.1.3.7. Molibdeno.....	185
<b>VI.2. Obtención de coeficientes de regresión y de ajuste a partir de las intensidades de la base de datos .....</b>	<b>186</b>
VI.2.1. Selección de un modelo de ajuste. Parámetros para su aplicación .....	200
<b>VI.3. Estudio de repetibilidad y reproducibilidad del método analítico .....</b>	<b>203</b>
VI.3.1. Metodología para los estudios de repetibilidad y reproducibilidad .....	203
VI.3.2. Programa de ordenador para el cálculo de las concentraciones empleando el ajuste de regresión .....	205
VI.3.3. Resultados del estudio.....	210
<b>VI.4. Aplicación del nuevo método de microanálisis a la determinación de la composición química de un acero desconocido .....</b>	<b>221</b>
VI.4.1. Determinación de la composición química mediante FRX de un acero tipo ACX 140 (03LB65) "desconocido" .....	222
VI.4.2. Preparación de la muestra para la determinación de la composición química mediante SEM-EDS.....	223
VI.4.3. Adquisición de intensidades netas de la muestra problema .....	223
VI.4.4. Cálculo de la composición química mediante el nuevo método de microanálisis propuesto .....	224
VI.4.5. Evaluación de los resultados de este método de análisis respecto a los de otras técnicas convencionales .....	226

<b>VI.5. Monitorización del método analítico .....</b>	<b>228</b>
<b>VI.6. Comparación de los resultados del nuevo método de microanálisis con los de otras técnicas .....</b>	<b>231</b>
VI.6.1. Comparación con la fluorescencia de rayos X con detectores de dispersión de longitudes de ondas .....	232
VI.6.2. Comparación con la fluorescencia de rayos X con detectores de dispersión de energías .....	233
VI.6.3. Comparación con el microanálisis SEM-EDS con cuantificación ZAF .....	234
VI.6.4. Evaluación global de los resultados.....	235
<b>VI.7. Patentes del método de microanálisis .....</b>	<b>237</b>
 <b>VII. VALIDACIÓN DEL NUEVO MÉTODO DE MICROANÁLISIS CON UN NUEVO CONJUNTO DE PATRONES EN UN SISTEMA FESEM-EDS .....</b>	 <b>239</b>
<b>VII.1. Diseño y fabricación del nuevo conjunto de materiales para su empleo como patrones en el microanálisis cuantitativo de aleaciones metálicas .....</b>	<b>243</b>
VII.1.1. Fabricación de los materiales que forman el nuevo conjunto de patrones.....	247
VII.1.1.1. Forja y recocido de los materiales del nuevo conjunto de patrones.....	248
VII.1.1.2. Laminación y recocido de los materiales del nuevo conjunto de patrones.....	249
VII.1.2. Determinación de la composición química de los materiales del nuevo conjunto de patrones .....	253
VII.1.2.1. Macroanálisis en fase sólida de los materiales del nuevo conjunto de patrones .....	254
VII.1.2.2. Análisis por vía húmeda de los materiales del nuevo conjunto de patrones .....	259
VII.1.2.3. Composición química de los materiales del nuevo conjunto de patrones .....	260
VII.1.3. Caracterización de la microestructura de los materiales del nuevo conjunto de patrones .....	263
VII.1.4. Preparación final del disco de patrones con el nuevo conjunto de materiales.....	268
 <b>VII.2. Regresión para el microanálisis cuantitativo de aleaciones metálicas en un FESEM-EDS (Ge).....</b>	 <b>271</b>

VII.2.1. Descripción de las condiciones geométricas y electrónicas del sistema FESEM–EDS (Ge).....	272
VII.2.1.1. Estabilidad del haz de electrones .....	274
VII.2.1.2. Analizador multicanal.....	274
VII.2.1.3. Condiciones electrónicas del microscopio FESEM .....	276
VII.2.1.4. Procedimiento de adquisición y tiempo de análisis.....	278
VII.2.1.5. Resolución del detector EDS (Ge) en las condiciones de trabajo.....	278
VII.2.2. Creación de la base de datos de intensidades en el sistema FESEM–EDS (Ge) .....	280
VII.2.2.1. Obtención de los espectros de emisión de los patrones.....	281
VII.2.2.2. Extracción de las intensidades netas para la base de datos .....	287
VII.2.2.3. Análisis de la base de datos.....	294
VII.2.3. Cálculo de los parámetros de regresión en el FESEM–EDS (Ge) .....	296
VII.2.3.1. Coeficientes de regresión y de ajuste .....	296
VII.2.3.2. Parámetros de aplicación de la regresión .....	301
VII.2.3.3. Comparación de los resultados del nuevo método de microanálisis SEM–EDS con la cuantificación ZAF .....	307
 <b>PARTE TERCERA.</b>	
<b>RESUMEN Y CONCLUSIONES.....</b>	<b>311</b>
 <b>VIII.RESUMEN Y CONSIDERACIONES FINALES .....</b>	<b>313</b>
 <b>IX. CONCLUSIONES .....</b>	<b>319</b>
 <b>X. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>331</b>

## ***PARTE PRIMERA***

### ***FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN***





## **I. INTERÉS Y OBJETO DEL ESTUDIO**



## I.- INTERÉS Y OBJETO DEL ESTUDIO.

La sociedad tecnológica actual demanda constantemente de las comunidades científica e industrial el desarrollo de nuevos materiales que trabajen en condiciones más severas, de menores costes de fabricación, que no generen residuos (durante su fabricación, su procesamiento, a lo largo de su vida de uso, o ya fuera de servicio), además su contacto debe ser saludable para las personas y su aspecto lo menos intrusivo posible (esto último, obviamente, depende de las modas imperantes en cada momento).

En este marco, es evidente la necesidad de tener disponibles instrumentos de medida que sean capaces de caracterizar las modificaciones que surgen durante el desarrollo de nuevos materiales; de nada sirve modificar un material (por ejemplo en su composición química, o dándole un determinado tratamiento termomecánico) si luego no es posible determinar la magnitud de esta modificación respecto a una variable concreta (por ejemplo su resistencia a la corrosión en un determinado ambiente o su dureza).

La mayoría de las propiedades que presenta un determinado material en servicio están condicionadas por su estructura interna a escala microscópica. La microestructura de un material está definida por su ordenamiento cristalino, la presencia de una o diferentes fases en su interior, la relación que presentan éstas, la posible existencia de precipitación y su naturaleza, el hecho de que hayan quedado atrapados materiales ajenos a la matriz (voluntaria o involuntariamente), etc.

Desde su entrada en los circuitos comerciales en los años 60, los sistemas analíticos basados en un microscopio electrónico de barrido (*scanning electron microscopy*), **SEM**, con analizadores de rayos X por dispersión de energías (*energy dispersive spectroscopy*), **EDX** o **EDS**, se han convertido en herramientas imprescindibles para la caracterización de prácticamente todos los problemas asociados a la microestructura de los materiales (Aballe, 1.996).

La importancia del empleo de estos sistemas, que se describen más adelante con mayor detalle, radica en que es posible observar cualquier detalle de la muestra con una resolución cien veces mayor a la de un microscopio óptico tradicional y, *al mismo tiempo*, es posible analizar cualquier área que se esté observando (con tal que tenga un tamaño de aproximadamente un micrómetro). Además, en la mayoría de las veces, la preparación previa necesaria para la observación es más sencilla que en microscopía óptica.

En los últimos tiempos la irrupción de los microscopios de barrido con cátodo de efecto campo (*field emission scanning electron microscopy*), **FESEM**, en muchos

laboratorios ha supuesto un nuevo reto, a la vez que abre nuevas posibilidades, tanto en el campo de la microscopía como del microanálisis o el análisis de superficies. A lo largo del documento se empleará la expresión SEM-EDS para referirse a los microscopios electrónicos de barrido con cátodo termoiónico o con cátodo de efecto campo, sólo se empleará la expresión FESEM en aquellos casos en los que la presencia del cátodo de efecto campo represente una diferencia significativa que sea necesario resaltar.

Los aceros o, de forma más genérica las aleaciones de base hierro, son materiales de gran importancia industrial, económica y tecnológica. Están presentes en casi todos los aspectos de la vida actual en formas muy diferentes y cada año aparecen nuevos tipos con capacidades mejoradas para aplicaciones específicas. En este sentido cabe incluir, sin género de dudas, a los aceros en el grupo de *nuevos materiales*.

No puede hablarse de la estructura típica del acero sino de la estructura de un determinado acero, y a continuación especificar de cual se trata. Tanto la estructura interna del acero como sus propiedades varían considerablemente con la composición química. Por ejemplo, un acero fabricado con 18 % en masa de cromo y 8 % de níquel (y el resto hierro), tiene una determinada resistencia a la corrosión (razonablemente buena), si a ese acero se le añade un poco de azufre (del orden de 0,1 % a 0,3 % en masa), por una parte su resistencia a ciertos tipos de corrosión decae considerablemente, por otra su aplicabilidad para la fabricación de determinados tipos de tornillos crece a la par. En general, la adición de una cantidad del orden de 0,1 % en masa de nitrógeno (o incluso menor) hace aumentar en gran medida la dureza de un acero.

Un tercer caso clásico, por citar otro ejemplo, sería el del acero tipo AISI 316, cuya composición química incluye, aproximadamente, un 17 % de cromo, 10 a 12 % de níquel, 2 % de molibdeno (otros aleantes, Si, 0,4 %; Mn, 1 %; resto hierro, salvo contenidos residuales de elementos traza). Este acero, cuando se fabrica según los procedimientos normales establecidos, es prácticamente monofásico a temperatura ambiente, sin embargo, si permanece durante unas cuantas horas a temperaturas en el rango de los 973 ó 1.073 K, precipitan en su interior gran cantidad de fases y productos minoritarios (carburos, fases  $\sigma$  y  $\chi$ ) que no se disuelven durante el enfriamiento y desvirtúan totalmente sus propiedades mecánicas y químicas. Es decir, el comportamiento en servicio de estos materiales está muy condicionado por su composición química y su historia termomecánica.

Para interpretar correctamente el comportamiento de los materiales, como se indica al principio, es necesario disponer de herramientas de análisis con la potencia suficiente para ser capaces de identificar de forma precisa todos estos fenómenos, y los que puedan producirse en nuevos materiales, aún en estudio.

Tradicionalmente, para solucionar estos problemas se recurría a sistemas analíticos basados en un microscopio electrónico de transmisión (*transmission electron*

*microscopy*), **TEM**, o un microanalizador por sonda de electrones (llamado también microsonda electrónica, *electron probe microanalyser* o *electron microprobe*), **EPMA**. Estos equipos, son considerablemente más caros que un sistema combinado SEM-EDS (dos o tres veces), y generalmente más complicados de manejar, además, los requisitos necesarios para la preparación de muestras son mayores, lo que implica la necesidad de más tiempo para conocer la respuesta al problema planteado.

Aunque los sistemas SEM-EDS sean más baratos, de manejo más sencillo y menos exigentes en cuanto a la preparación de las muestras, no alcanzan la precisión suficiente para algunas de las aplicaciones que se han indicado. Por ejemplo, en el caso de analizar las dos fases presentes en una muestra de un material como un acero inoxidable dúplex austeno-ferrítico (cuya composición química típica promedio incluye un 22 % de cromo, un 5 % de níquel y hasta el 3 % de molibdeno), el error admisible con la técnica de cuantificación más extendida, ZAF, es superior a las diferencias existentes entre las composiciones de ambas fases por separado. Otra carencia de la forma de trabajo habitual con la cuantificación ZAF es la falta de procedimientos de análisis normalizados y la falta de disponibilidad, actualmente, de materiales de referencia aceptables. Esto hace imposible la comparación estricta de los resultados obtenidos en dos sistemas SEM-EDS diferentes, o aún siendo iguales, instalados en localizaciones diferentes, a veces hay diferencias incluso en el caso de que dos personas diferentes usen el mismo sistema.

El trabajo realizado se empeña en la solución de los problemas esbozados, y que se describen detalladamente en la sección de antecedentes bibliográficos (en el apartado I.3). En dicho apartado se describe el desarrollo histórico de la microscopía electrónica de barrido y de los sistemas de detección EDS. A continuación, se hace una comparación crítica de los métodos de cuantificación que se están empleando desde los años 60. Finalmente, se estudia el estado actual de los materiales de referencia que se emplean en SEM-EDS.

En esta Memoria, se describe un método de análisis reproducible en cualquier instalación y que se basa en el empleo de unos materiales de referencia comunes, lo que implica que los resultados que se obtienen son extrapolables a los que se obtengan por cualquier otro usuario, en cualquier otra instalación en la que se siga el mismo procedimiento (repetibilidad y reproducibilidad de la medida).

La mejora en la precisión de los resultados que se obtienen con este método, y la implantación de un protocolo analítico común, debe redundar en una mayor fiabilidad analítica del conjunto y, por tanto, en la universalización del empleo de los SEM-EDS como técnicas de microanálisis de referencia en la solución de los problemas indicados.

## I.1.- INNOVACIONES Y VENTAJAS DEL MÉTODO.

A partir de los límites conocidos de los métodos analíticos actuales más empleados, correcciones ZAF, basados en el cálculo de factores de número atómico (Z), absorción (A) y fluorescencia (F), en el análisis de diferentes fases en aceros mono y bifásicos, se establecerá una estrategia para obtener un nuevo método de microanálisis.

Con este método deben obtenerse resultados mejorados, en cuanto a precisión y exactitud, para el microanálisis de aleaciones metálicas (como los aceros) y sus resultados podrán ser contrastados en diferentes laboratorios; es decir, la principal innovación que se espera al final de la investigación es la obtención de un **Método Normalizado en el Microanálisis del Acero** utilizando sistemas SEM-EDS. Posteriormente, la aplicabilidad del método podrá extenderse a otros materiales.

*Al final de la investigación el Método desarrollado debería ser de aplicación universal, de modo que en diferentes laboratorios, con diferentes sistemas SEM-EDS (basados en sistemas con cátodo tradicional o de emisión de campo), aplicando los procedimientos del Método podrían obtener resultados optimizados en el microanálisis de los aceros, afrontando de forma mejorada (con respecto a los métodos actuales) los problemas típicos asociados a la caracterización de fases, microsegregaciones, etc. Se pretende además, que la metodología obtenida pueda ser extensible a otras aleaciones metálicas, como por ejemplo, base aluminio, titanio, cobre, etc., sin más que cambiar el conjunto de materiales de referencia de partida.*

Los resultados que se obtengan con este modelo serán comparados con los que se obtienen empleando los modelos de análisis clásicos.

## I.2.- OBJETIVOS DE LA TESIS.

Se pretende en este trabajo de investigación llevar a cabo la *puesta a punto de un procedimiento mejorado para el microanálisis de metales* (se van a emplear aceros como ejemplo de aleación metálica ya que tanto el conocimiento que se tiene de su metalurgia como su impacto en el mundo industrial es muy grande) tanto en un sistema clásico formado por un Microscopio Electrónico de Barrido y un Microanalizador de Dispersión de Energías de Rayos X, SEM-EDS, como en un sistema de última generación formado por un SEM con cátodo de efecto campo y un analizador de dispersión de energías de rayos X, FESEM-EDS. Esta optimización del microanálisis clásico se aplicará al estudio de diferentes fases de aceros de baja y de alta aleación.

Se realizará el estudio y la optimización de:

- **Variables que afectan a la excitación de la muestra** tales como el Potencial de aceleración del haz de electrones, la Corriente de irradiación o el Tiempo de adquisición de intensidades.
- **Materiales que se pueden emplear como Patrones de aceros.** Los patrones para SEM-EDS deben poseer las siguientes características, de acuerdo con Russ (1.974) y Marinenko (1.979):
  - **COMPOSICIÓN QUÍMICA HOMOGÉNEA.**
  - **ESTRUCTURA CRISTALINA MONOFÁSICA.**

Se diseñará y fabricará una colección de patrones de aceros que cumplan las condiciones antes citadas. Sobre cada acero seleccionado para patrón se realizará un estudio mediante metalografía óptica, para comprobar en qué grado se ajustan a los requerimientos establecidos (Russ, 1.974 y Marinenko, 1.979).

- **Se diseñará un método de ajuste para correlacionar las medidas realizadas en el equipo con las concentraciones reales de las muestras.**



### **I.3.- ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.**

Desde el descubrimiento de los electrones y de los rayos X a finales del siglo pasado, en 1.897 y 1.896, respectivamente, se iniciaron varias vías de investigación que condujeron a invenciones del calibre del tubo de rayos catódicos, núcleo de la inmensa mayoría de los monitores de imagen actuales. Los desarrollos en los instrumentos basados en "electrones" no se paró ni siquiera por las guerras mundiales como se describe más adelante (Hawkes, 1.998). A esta familia de productos pertenecen los microscopios electrónicos. Históricamente, la microscopía electrónica de barrido y la microsonda electrónica han evolucionado como instrumentos separados. Sin embargo, se trata de dos instrumentos bastante similares, que difieren principalmente en el modo en que son utilizados. A continuación se comentará el desarrollo de cada uno de ellos (SEM y EPMA) así como las diferencias y similitudes que hay en los equipos comerciales actuales.

#### **I.3.1.- EVOLUCIÓN DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.**

Uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de características microestructurales de objetos sólidos es el SEM. La primera razón de la utilidad de estos microscopios es la alta resolución que se puede obtener cuando se examinan muestras gruesas. En los instrumentos comerciales se pueden alcanzar sin dificultad valores de resolución del orden de 2 a 5 nm (20 a 50 Å), mientras que en instrumentos que están en desarrollo se pueden obtener resoluciones en torno a 0,5 nm (5 Å) (Nagatani, 1.987).

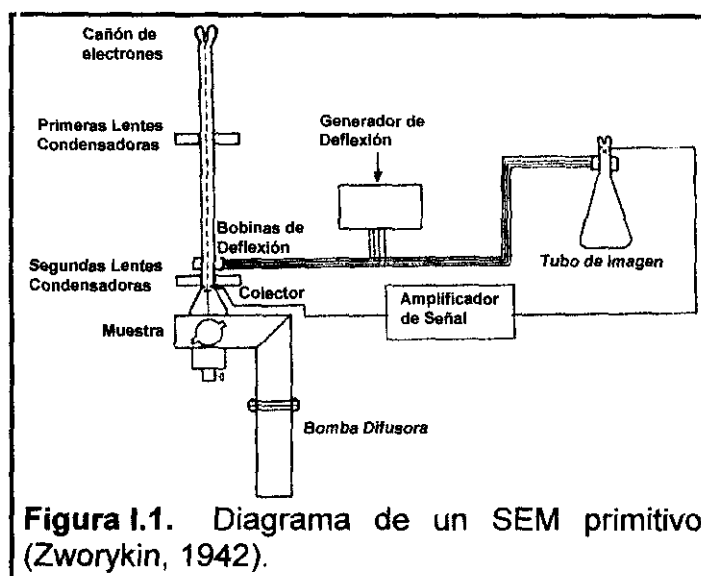
Otra característica importante de los SEM es la apariencia tridimensional de la muestra, este efecto es un resultado directo de la gran profundidad de campo, así como el efecto de relieve producido en la imagen de electrones secundarios y retrodispersos. De hecho, esta capacidad para ver en tres dimensiones es citada en la bibliografía como la característica más valiosa para los usuarios de estos instrumentos. El SEM también es capaz de examinar objetos a muy bajos aumentos. Esta aplicación es especialmente útil en estudios forenses, así como en otros campos donde la imagen electrónica se complementa con la imagen óptica, como la arqueología o la metalurgia.

### **I.3.1.1.- DESARROLLO HISTÓRICO DE LOS MICROSCOPIOS ELECTRÓNICOS DE BARRIDO.**

Los componentes básicos de los microscopios SEM son el sistema de lentes, el cañón de electrones, los detectores de electrones, los monitores de imagen y fotografía, y toda la electrónica asociada a ellos. El primer instrumento que fue presentado en el mercado apareció en 1.965 (Cambridge Scientific Instruments Mark I, Stereoscan); éste fue seguido 6 meses más tarde por el primer SEM japonés, el JEOL JSM-1. Estos instrumentos fueron la culminación de un período de desarrollo que duró más de treinta años y se extendió, principalmente, por Europa y América. Es notorio, por tanto, que se trata de una tecnología aún nueva y de la que todavía cabe esperar desarrollos futuros. A continuación se describen algunos de los hitos más importantes en este desarrollo.

Los primeros trabajos reconocidos que describen el concepto de un SEM son de Knoll (1.935), que fue el primero en publicar imágenes de muestras sólidas obtenidas al desplazar un haz de electrones (su trabajo en el desarrollo de un sistema de control del haz de electrones se empleó en aquellos años como base del desarrollo de las cámaras de televisión, técnica ésta que estaba en auge), como la mayoría de los pioneros de la microscopía electrónica, trabajaba en Alemania (McMullan, 1.995). A continuación, von Ardenne (1.938) construyó un SEM y un microscopio electrónico de transmisión y barrido (STEM), añadiendo bobinas de barrido a un microscopio electrónico de transmisión (TEM). Von Ardenne (1.938) discutió en detalle tanto las bases teóricas como prácticas de los STEM, y su instrumento incorporaba muchos de los aspectos que con el tiempo han venido a ser estándar. La primera micrografía del STEM fue de un cristal de ZnO, trabajando a un potencial de aceleración de 23 keV y a 8.000 aumentos, con una resolución espacial de 50 a 100 nm. La fotografía contenía 400 x 400 líneas de barrido y necesitó 20 minutos, porque la película era barrida mecánicamente, y en sincronismo con el haz. El instrumento tenía dos lentes condensadoras electrostáticas, con las bobinas de barrido situadas entre ellas. Este instrumento contaba con un monitor para imagen, pero no se empleaba para fotografiar la imagen.

El primer SEM empleado para examinar muestras gruesas fue descrito por Zworykin (1.942), trabajando en los Laboratorios RCA, en los Estados Unidos. Estos autores se dieron cuenta que la emisión de electrones secundarios parecía ser responsable del contraste topográfico, y de acuerdo con esto construyeron un microscopio cuyo esquema simplificado se muestra en la Figura I.1.



Este fue el primer intento serio, aunque fallido, de construir un SEM que pudiera ser comercial.

La resolución que se obtuvo, de 1  $\mu\text{m}$ , no fue considerada suficiente, ya que el objetivo buscado era la obtención de una resolución mejor que la lograda con un microscopio óptico (unos 0,5  $\mu\text{m}$  aproximadamente). Por tanto decidieron disminuir el diámetro del haz de electrones, a la vez que mejoraban la relación señal-ruido, de esta forma, llevaron a cabo un detallado análisis de la interrelación entre la aberración de las lentes, brillo del cañón, y diámetro del haz, que desembocó en un método para calcular el tamaño mínimo del haz como una función de la corriente emitida.

Estos autores también intentaron mejorar el brillo del cañón utilizando fuentes de emisión de campo, pero la inestabilidad de las fuentes de emisión de cátodo frío les obligaron a volver a las fuentes de emisión termoiónica. En 1942 fueron capaces de producir imágenes de alta resolución a elevados aumentos. Su siguiente contribución fue la introducción de un multiplicador de electrones como preamplificador para la corriente de emisión de electrones secundarios de la muestra. Con este sistema se obtuvieron fotomicrografías útiles, aunque con mucho ruido para los estándares de hoy día. La óptica electrónica del instrumento consistía en tres lentes electrostáticas con bobinas de deflexión situadas entre la segunda y tercera lentes. El cañón de electrones se situaba en la parte inferior de forma que la cámara portamuestras quedaba a una altura adecuada para el operador. En este primer SEM moderno la resolución que se obtenía era de unos 50 nm, lo cual, en comparación con el rápido desarrollo del TEM, y los resultados que se obtenían con ellos, fue considerado poco interesante. Por tanto, se abandonó esta línea de trabajo.

En 1.948 C. W. Oatley, por entonces "lecturer" en la Universidad de Cambridge, comenzó a interesarse por la construcción de microscopios electrónicos y decidió repasar las investigaciones sobre los SEM como complemento al trabajo sobre TEM realizado por V. E. Cosslett. Durante los siguientes años Oatley junto con D. McMullan construyeron un SEM con el que en 1.952 alcanzaron una resolución de 50 nm (McMullan, 1.952). El trabajo de McMullan fue continuado por K. C. A. Smith, quien se dio cuenta que el procesado de la señal podía mejorar las micrografías e introdujo una amplificación de la señal no lineal (procesado  $\gamma$ ). También reemplazó las lentes electrostáticas por lentes electromagnéticas y mejoró el sistema de barrido introduciendo el sistema de barrido de doble deflexión. Además fue el primero en introducir una corrección de astigmatismo en el SEM (Smith, 1.956).

El siguiente avance fue la mejora del detector de electrones secundarios descrito por Zworykin (1.942). Everhart y Thornley (1.960) emplearon un centellador o "escintilador" para convertir los electrones a luz, la cual se transmite por una fibra óptica directamente a la entrada de un fotomultiplicador. La sustitución del multiplicador de electrones por un fotomultiplicador, mucho más eficiente, aumenta la cantidad de señal recogida, y el resultado es una mejora de la relación señal-ruido. A partir de esta innovación, los mecanismos de contraste débil, tal como los fenómenos de contraste de voltaje descubiertos por Oatley y Everhart (1.957), pudieron ser investigados mejor. La interpretación de la imagen también mejoró cuando Wells (1.959) llevó a cabo sus primeros estudios sobre los efectos de la penetración del haz sobre la formación de imagen en el SEM y fue el primero en utilizar pares estereográficos para producir micrografías SEM con información de profundidad cuantificable.

Pease (1.963) construyó un sistema con tres lentes magnéticas y el cañón en la parte inferior, utilizando un sistema detector Everhart-Thornley. A partir de este instrumento se desarrolló el prototipo del Cambridge Scientific Instrument Mark I "Stereoscan" (Pease, 1.963; Pease y Nixon, 1.965). En los 30 años sucesivos se han vendido más de 15.000 SEM contruidos por una docena o más de fabricantes (del Reino Unido, Francia, Holanda, Alemania, Estados Unidos y Japón). Actualmente, se están desarrollando activamente nuevos modelos mejorados (Golstein, 1.992; Jaksch, 1.996).

Desde este primer instrumento comercial en 1.965, se han realizado numerosos avances. Uno de éstos fue el desarrollo del cátodo de hexaboruro de lantano ( $\text{LaB}_6$ ) realizado por Broers (1.969). Este material produce un cañón de electrones de alto brillo, por tanto, se

pueden concentrar más electrones en un diámetro de haz más pequeño, y se mejora de forma efectiva la resolución que se obtiene.

La fuente de electrones de emisión de campo, empleada por primera vez en un SEM en 1.942, volvió a ser utilizada en 1.969 por Crewe, y actualmente se ha desarrollado hasta un punto en el que puede utilizarse de forma rutinaria para obtener imágenes de alta resolución. La ventaja de los cátodos de emisión de campo es que la fuente es muy pequeña, así que sólo se necesita una óptica simple para producir una sonda, un diámetro de haz, de tamaño nanométrico. Además el brillo es muy intenso, por lo que se dispone de intensidades de corriente de miles de amperios por centímetro cuadrado aunque la corriente del haz está en el orden de 0,1 nA. Por contra, las fuentes de emisión de campo requieren niveles de alto vacío limpio, en el orden de  $10^{-8}$  Pa ( $10^{-10}$  torr) o mayor, de manera que para trabajar correctamente, y alcanzar esa presión se requiere una tecnología de vacío especial. Los SEM con cátodo de emisión de campo son ofertados actualmente por varios fabricantes y están ganando rápidamente aceptación por su alta resolución y su habilidad para trabajar a bajos potenciales.

Frecuentemente, las diferencias en el contraste de la muestra que se está examinando son tan pequeñas que son invisibles al ojo, por tanto, es necesario un incremento del contraste mediante el procesamiento de la señal. Los primeros procesados de señal incluyeron la amplificación no lineal, denominada amplificación diferencial, incluidos en los microscopios de la Universidad de Cambridge. El procesamiento de la señal derivada (diferenciación) para mejorar los pequeños detalles fue introducida con posterioridad (Lander, 1.963; Heinrich, 1.970; Fiori, 1.974). Actualmente, la mayoría de los SEM comerciales aún llevan incorporado este sencillo sistema de procesamiento de señal analógico, además, el incremento de sistemas que llevan acoplados ordenadores cuentan con sistemas de procesamiento digital de la imagen, y también cuentan con nuevos y mejores sistemas de almacenamiento y procesamiento de la señal.

Otros avances incluyen el aprovechamiento de mecanismos de contraste que no están disponibles en otros tipos de instrumentos. El Contraste por *Canalización de Electrones*, producido por la orientación cristalina y las interacciones reticulares con el haz de electrones primario, fue observado en primer lugar por Coates (1.967) y se ha desarrollado para permitir un rango completo de mediciones cristalográficas en el SEM (Joy, 1.982). El contraste de dominios magnéticos en materiales uniaxiales fue observado por Joy y Jakubovics (1.968). El contraste magnético en materiales cúbicos

fue observado por Philibert y Tixier (1.969); este mecanismo de contraste fue explicado posteriormente por Fathes (1.973, 1.974).

También la microscopía electrónica de barrido ha sido empleada en el campo biológico desde los primeros tiempos, como muestran los trabajos de Smith y Oatley (1.955), Thornley (1.960) o Boyde y Stewart (1.962). Los avances en el campo biológico han venido limitados en alguna manera por los necesarios avances en la preparación de muestras. La mayoría de las muestras biológicas son húmedas, sensibles a la radiación, de bajo contraste y débil emisividad, y son invariablemente, poco conductoras. Las técnicas de preparación y la instrumentación asociada han avanzado hasta un punto en el que cualquier material biológico puede ser observado al SEM con la certeza de que las imágenes obtenidas son una representación razonable del estado vivo.

La gran profundidad de campo disponible en SEM hace posible la observación tridimensional de objetos utilizando la estereoscopia (Wells, 1.960). Este aspecto es especialmente importante, ya que muchas estructuras metálicas, rocas, polímeros y cerámicas, además de todas las estructuras biológicas son morfológicamente muy heterogéneas, y deben ser examinadas en un espesor determinado, además de serlo en un plano específico. Las imágenes tridimensionales permiten que diferentes características morfológicas puedan ser interrelacionadas y medidas de una forma definitiva. Se han desarrollado distintos equipamientos que hacen posible la evaluación cuantitativa de la superficie topográfica, empleando la estereoscopia (Boyde, 1.974; Boyde y Howell, 1.977; Boyde, 1.979; Pawley, 1.988).

La adición de un detector de rayos X por Dispersión de Energías a una microsonda, descrita por Fitzgerald en 1.968 señaló la eventual unión de este tipo de detectores a los SEM, hoy día se estima que aproximadamente la mitad de todos los SEM tienen acoplados sistemas analíticos de rayos X. De esta forma puede obtenerse rápida, eficiente y simultáneamente información *topográfica*, *cristalográfica* y *composicional* del mismo área. Este aspecto da a esta técnica una preponderancia clara sobre las demás microscopías para la mayoría de las aplicaciones, especialmente en el campo de la ciencia de materiales.

En este sentido, en su forma actual, los SEM son competitivos, y a la vez complementarios de otros tipos de microscopios. Respecto a los microscopios ópticos, en principio la mayor ventaja de los SEM consiste en una profundidad de campo mucho mayor, y a la vez la posibilidad de poder aplicar el procesamiento de las imágenes en tiempo

real. En comparación con la microscopía de barrido confocal, el SEM pierde la capacidad de ofrecer secciones tridimensionales, por otra parte, tiene capacidades analíticas que no se pueden incorporar en los microscopios ópticos, y además la máxima resolución que se puede obtener es mucho mayor. De hecho, en los mejores microscopios SEM actuales (FESEM) se obtienen resoluciones espaciales en el rango del nanómetro, lo que los hace directamente comparables, en cuanto a prestaciones a los TEM en muchas ocasiones, siendo la comparación ventajosa para el SEM, ya que la preparación de muestras es mucho más sencilla porque no hay que alcanzar el estado de transparencia ante los electrones.

La resolución lateral (es decir, la distancia más pequeña entre dos puntos adyacentes que puede diferenciarse) de un SEM de altas prestaciones en una muestra sólida es incluso comparable a la que se obtiene en los microscopios de barrido de efecto túnel (STM) o microscopios de fuerzas atómicas (AFM), y aunque la resolución en la dirección vertical de la imagen es mucho peor que en STM o AFM, los mecanismos de formación de la imagen se conocen mucho mejor. Los SEM son incluso mejores que los STM o AFM cuando se trata de trabajar con muestras que tienen una topografía muy pronunciada, ya que las interacciones de la sonda son difíciles de controlar y comprender cuando se ven involucrados múltiples planos superficiales. Esta última ventaja de los SEM sobre las microscopías de proximidad (STM o AFM) es mucho mayor en el caso de sistemas con cátodo de emisión de campo, FESEM, debido a la altísima resolución lateral que obtienen incluso a potenciales muy bajos (permite obtener imágenes correspondientes a las capas más superficiales del material en observación).

En la actualidad una de las líneas de trabajo más productivas concierne al conocimiento de los diferentes mecanismos de actuación de las aberraciones de imagen y a los límites de la resolución en la formación de imágenes a partir de haces de electrones (Crewe, 1.995).

Cada día que pasa se emplean nuevas técnicas asociadas a la microscopía electrónica de barrido. Ya dentro de la década de los noventa se ha desarrollado la posibilidad de trabajar con una cierta presión de un gas dentro de cámara del microscopio (así, por ejemplo, se pueden observar muestras húmedas, como los hormigones o las muestras biológicas, en su estado natural). También se emplea cada vez más la catodoluminiscencia, CL (emisión de fotones de radiación ultravioleta o visible al ser "iluminado" con electrones) para la caracterización de minerales. Finalmente, otra técnica en auge, especialmente para análisis

metalúrgicos, es la obtención de patrones de difracción de electrones retrodispersos, EBSP, que es especialmente útil en el estudio de materiales texturados, como las láminas metálicas, o las relaciones de orientación entre diferentes fases (especialmente si son cúbicas) (Goldstein, 1.992; Schwarzer, 1.997).

Otros avances de última generación, o mejor dicho, la aplicación de los avances recientes en microelectrónica y el control de sistemas mediante ordenadores ha hecho posible el desarrollo de programas, aún en experimentación, que permiten el funcionamiento automático de un SEM (cuya interfaz de control sea un PC), estos programas son capaces de obtener imágenes por si solos, una vez que la muestra está dentro de la cámara aunque, afortunadamente, aún no suplen al operador (Caldwell, 1.998). La irrupción de Internet (como ejemplo de red de ordenadores) ha supuesto la posibilidad de realizar "Microscopía Electrónica Remota", lo que puede ser interesante en diversas situaciones, Breton, 1.997.

En 1.986, pocos meses antes de su muerte, a Ernst Ruska le fue otorgado el Premio Nobel por su *Microscopio Electrónico*. Este premio fue compartido con Heinz Rohrer, inventor de otro instrumento que también forma imágenes a partir de electrones, el STM, ya citado.

### **I.3.2.- EVOLUCIÓN DEL MICROANALIZADOR POR SONDA DE ELECTRONES.**

El Microanalizador por Sonda de Electrones (EPMA o microsonda) es uno de los instrumentos más poderosos para el microanálisis de materiales orgánicos e inorgánicos. La razón primordial de su utilidad es la información composicional que ofrece, utilizando la emisión característica de rayos X, con una resolución espacial en el orden de 1  $\mu\text{m}$ . El análisis de la muestra es de tipo no destructivo y puede obtenerse una precisión del orden de 1-2 % de la cantidad presente.

Otra característica importante de las microsondas es su capacidad para obtener mapas de composición, a partir de los rayos X característicos. Una imagen de rayos X muestra la distribución de un elemento en un área de interés. En general, con una microsonda electrónica clásica, se pueden conseguir hasta 2.500 aumentos sin exceder la resolución espacial de los rayos X en este instrumento (una de las mayores limitaciones es el volumen de la muestra que está emitiendo rayos X). De esta forma, es fácil correlacionar el aspecto de una muestra al microscopio óptico o



electrónico (las distintas tonalidades que se observan representan diferentes fases), con una determinada composición química, cada fase (o tonalidad presente) se presenta enriquecida o empobrecida en determinados elementos. Además pueden incorporarse a una microsonda gran variedad de detectores (igual que en un SEM) con lo que puede obtenerse información sobre la topografía y la composición de pequeñas regiones de la muestra. La cantidad de información que se obtiene de un mapa de rayos X (combinado con las imágenes de electrones) se ha incrementado enormemente con la posibilidad de realizar sencillos tratamientos digitales a las imágenes obtenidas. Esta forma de trabajo se ha popularizado con la estandarización del empleo de ordenadores personales para el análisis de datos. Desde hace unos años, cada vez más se obtiene información de las microsondas (EPMA o SEM-EDS) sobre fases y microconstituyentes en los materiales empleando esta metodología (Takahashi, 1.994; Hidalgo, 1.998)

Los principios de la microsonda de electrones (es decir, del microanálisis de rayos X) se encuentran en 1.913 cuando Moseley descubrió que la frecuencia de la radiación X característica emitida es una función del número atómico del elemento emisor (Moseley, 1.913). Este descubrimiento condujo a la técnica de análisis espectroquímico de rayos X, por la cual los elementos presentes en una muestra pueden ser identificados mediante el examen del espectro de rayos X excitado directa o indirectamente. El área analizada era, sin embargo, bastante grande ( $>1 \text{ mm}^2$ ). La idea de la microsonda electrónica, en la cual el haz de electrones se enfoca para excitar una pequeña área sobre la muestra ( $\sim 1 \mu\text{m}^2$ ) y en la que se incluye un microscopio óptico para localizar el área de interés fue patentada en primer lugar en los años 40 (Marton, 1.941; Hillier, 1.947). Sin embargo, no fue hasta 1.949 cuando Castaign, bajo la dirección de Guinier, describió un instrumento denominado "*Microsonde electronique*", o microsonda electrónica (Castaign y Guinier, 1.950; Castaign, 1.951; Castaign, 1.960). En su tesis doctoral Castaign demostró que puede hacerse un análisis químico localizado en la superficie de una muestra y obtuvo una aproximación por medio de la cual esta información puede cuantificarse. Paralelamente a los trabajos de Castaign en Francia, Borovskii en la URSS desarrolló una microsonda bastante diferente en su diseño (Borovskii e Ilin, 1.953).

Durante los primeros años 50 se desarrollaron varias microsondas electrónicas en laboratorios de Europa y de los Estados Unidos (Birks y Brooks, 1.957; Fisher y Schwarts, 1.957; Witry, 1.957; Haine y Mulvey, 1.959; Cuthill, 1.963). El primer EPMA comercial fue introducido por CAMECA en Francia en 1.956, basado en el diseño de un EPMA construido por Castaign en el laboratorio de Recherches Aeronautiques (Castaign, 1.960). La óptica electrónica consistía en un cañón de

electrones seguido de un sistema de lentes que formaban una sonda de electrones con un diámetro de aproximadamente 0,1 a 1  $\mu\text{m}$  sobre la muestra. Ya que estos electrones producen rayos X de una región que a menudo excede de 1  $\mu\text{m}$  de ancho y 1  $\mu\text{m}$  de profundidad, normalmente no se necesita emplear sondas de diámetro muy pequeño. Se utilizan un microscopio óptico para seleccionar con precisión el punto a analizar y un conjunto de espectrómetros de dispersión de longitudes de onda para analizar la intensidad de radiación X emitida como función de la energía.

Cosslett y Duncumb (1.956) diseñaron y construyeron la primera microsonda electrónica de barrido en los Laboratorios Cavendish en Cambridge, Inglaterra. Mientras que las microsondas anteriores operaban con una sonda de electrones estática, Cosslett y Duncumb hacían barrer al haz por la superficie de la muestra de acuerdo con una cuadrícula, es decir como se hace en los SEM. Emplearon la señal de electrones retrodispersos para modular el brillo de un tubo de rayos catódicos que se movía en sincronismo con la sonda electrónica. También emplearon la señal de rayos X para modular el brillo, de esa forma la imagen del barrido mostraba la distribución lateral de un elemento particular. Aunque el concepto de un análisis de rayos X local tiene por sí mismo un fuerte incentivo para el uso de la microsonda electrónica, la adición del concepto de barrido fue una contribución significativa que probablemente incrementó la creciente popularidad de las microsondas, cada vez más relacionadas con los SEM.

Desde el desarrollo de la primera microsonda se han realizado muchos avances. De particular importancia fue el desarrollo de cristales difractores que tienen grandes espaciados interplanares (Henke, 1.964; 1.965). Estos cristales permiten la detección, con espectrómetros de dispersión de longitudes de ondas, de rayos X de longitud de onda larga, emitidos por elementos ligeros. La posibilidad de detectar flúor, oxígeno, nitrógeno, carbono y boro permite a los usuarios de EPMA investigar muchos tipos de problemas nuevos con este instrumento, como por ejemplo la distribución de elementos como carbono en diferentes fases en un acero. Actualmente se aplican en el EPMA técnicas de rayos X blandos para establecer la forma en que están combinados químicamente los elementos en una muestra. El "efecto químico" se manifiesta en cambios en la longitud de onda, la forma, o la intensidad relativa de los espectros de emisión o absorción.

Cuando se extendió la aplicación de la microsonda al estudio de muestras no metálicas aparecieron nuevos tipos de excitación que había que tener en cuenta debido a su utilidad. Por ejemplo el color de la luz visible (catodoluminiscencia) producida por la interacción del haz de electrones con la muestra se asocia a la presencia de ciertas impurezas en algunos minerales (Long y Agrell, 1.965). También es posible estudiar de esta

forma la radiación producida por la recombinación del exceso de pares electrón–hueco en un semiconductor (Kyser y Wittry, 1.966). Estas medidas han permitido un nuevo e importante uso de este tipo de instrumento, según Yacobi y Holt (1.990).

El desarrollo de espectrómetros de rayos X que resuelven energías basados en detectores de estado sólido de silicio (con litio difundido) "Si(Li)" (Fitzgerald, 1.968), ha revolucionado el microanálisis de rayos X. El espectrómetro de dispersión de energías (EDS) es actualmente el sistema de medida de rayos X más fácil de encontrar en un laboratorio de microscopía electrónica (SEM, TEM, EPMA). Incluso en configuraciones clásicas de EPMA el detector de Si(Li) juega un papel fundamental al lado de los espectrómetros de longitudes de ondas. El sistema EDS ofrece un medio sencillo para una evaluación rápida de los elementos constituyentes de una muestra; los constituyentes mayoritarios (10 % o más) se identifican en unos 10 s, y normalmente es suficiente una adquisición de unos 100 s para la identificación de los elementos minoritarios (del orden del 1 %). Además de un rápido análisis cualitativo, con la espectrometría EDS es posible llevar a cabo análisis cuantitativos con una precisión aceptable. Las mayores desventajas que tiene se deben a la relativamente pobre resolución espectral (140 eV para Mn  $K\alpha$  comparado con los 5 a 10 eV que se obtienen en un espectrómetro de longitudes de ondas) lo que conduce con frecuencia a la presencia de interferencias espectrales sin resolver (p. e. S  $K\alpha$ , S  $K\beta$ , Mo  $L\alpha$ , Mo  $L\beta$ , Pb  $M\alpha$ , Pb  $M\beta$ ), a la pobre relación señal–ruido, y como consecuencia a un límite de detección pobre (típicamente ~0,1 % en masa comparado a ~0,01 % en masa para un espectrómetro de longitudes de ondas).

El desarrollo de mapas de composición química cuantitativos da un nuevo impulso a la fuerte unión existente entre la imagen en un SEM y el análisis elemental cuantitativo en una EPMA. En un mapa de composición cuantitativo, se lleva a cabo, bajo control del ordenador, un análisis cuantitativo completo en cada una de las localizaciones discretas del haz de electrones, en el área analizada (Newbury, 1.990a,b; 1.991). La retícula X–Y de valores numéricos de concentraciones, correspondiente a las posiciones del haz sobre la muestra, se ensambla en una imagen por medio de un procesador digital computerizado, mediante la codificación de los valores de concentraciones en los correspondientes niveles de gris, o de color. La imagen resultante, o mapa composicional está soportado en cada elemento de la imagen (pixel) por los valores numéricos completos de la concentración química. De esa forma el analista puede recuperar el análisis correspondiente a cualquier punto de la retícula, y la imagen de composición puede correlacionarse con la imagen SEM preparada a partir de cualquiera de las señales disponibles.

#### **I.4.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y MICROANÁLISIS POR DISPERSIÓN DE ENERGÍAS DE RAYOS X.**

El análisis por Dispersión de Energías de Rayos X **-EDS-** unido a la Microscopía Electrónica de Barrido **-SEM-** es una herramienta analítica de gran importancia en el estudio de los materiales, y dentro de este campo, en los laboratorios de investigación metalúrgica (Goldstein, 1.981; Fernando, 1.986; Dyson, 1.988; Feliú, 1.993).

Tradicionalmente, se considera que el límite de detección de esta técnica está entre 0,1 % y 1 % en masa, dependiendo del elemento que se pretenda analizar y de la matriz en que se encuentre, Balser, 1.985.

Al comparar esta técnica con otras técnicas afines, tales como la Microscopía Electrónica de Transmisión **-TEM-** o la Microsonda Electrónica **-EPMA-**, cabe destacar que, respecto a la primera, para TEM es necesario llevar a cabo una preparación de muestras muy tediosa, cara, y que no siempre produce buenos resultados de observación, por otra parte, la resolución lateral que se obtiene es mejor de 0,5 nm; además, el análisis no se ve afectado prácticamente en absoluto por fenómenos de absorción (muestras delgadas), y es posible llevar a cabo los análisis cuantitativos mediante el cálculo de los factores de Cliff–Lorimer (Cliff, 1.975); un ejemplo de este método de trabajo aparece descrito en Barba, 1.991. Este método de análisis no es excesivamente complicado.

La microscopía de barrido, SEM, se desarrolló junto con la microsonda electrónica (Agarwal, 1.991) como ya se ha comentado. En el caso de la microsonda, las condiciones analíticas se encuentran optimizadas, lo que permite obtener resultados con un error relativo del 1–2 %. Sin embargo, para ello es necesario disponer de muestras con pulido especular, y rectas de calibrado con patrones para corregir los resultados. Además, según Goldstein (1.981) y Heinrich (1.986), generalmente la resolución lateral suele ser del orden de 10 nm.

Por otra parte, utilizando la técnica combinada SEM–EDS, o FESEM–EDS, es posible obtener resultados cualitativos e incluso semicuantitativos sin el uso de patrones. Además, generalmente, los únicos requisitos que deben cumplir las muestras son dos, ser sólidas y superficialmente conductoras de la electricidad. Aunque bien es cierto que en los últimos años ni siquiera esto es necesario, ya que, por una parte el desarrollo de equipos que permiten trabajar con presiones de hasta 2 atmósferas en el interior de la cámara, y el desarrollo de instrumentos con cátodo de emisión de campo que permiten trabajar con potenciales muy bajos por otra, han hecho posible la obtención de imágenes de muestras húmedas y de materiales aislantes como algunos polímeros plásticos.

En cualquier caso, se obtienen mejores resultados con muestras sólidas, conductoras y pulidas. Además, es posible obtener resoluciones de 3 a 5 nm en equipos convencionales.

Otra consideración a tener en cuenta, es que la instrumentación básica necesaria para SEM-EDS es aproximadamente 3 veces más barata que su equivalente en las otras técnicas.

Las ventajas que suponen su versatilidad para analizar tipos diferentes de muestras sin tener que "patronear" (introducir sustancias patrón para el análisis, de diferentes composiciones químicas, próximas a la de la sustancia problema); *necesitando sólo una ligera preparación de la muestra*; y, el hecho de que el equipamiento necesario sea comparativamente más barato, hacen a esta técnica muy "apetecible" en el marco de los Laboratorios de Control e Investigación Siderometalúrgicos.

Antes de entrar en consideraciones más profundas acerca del microanálisis cuantitativo, es necesaria una descripción detallada sobre cómo funciona un SEM y un detector de dispersión de energías de rayos X para comprender la importancia de las variables que se han de estudiar.

#### **I.4.1.- EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.**

El diámetro final del haz de electrones limita la resolución de la imagen, tanto en un SEM como en una microsonda. La cantidad de corriente final de la sonda determina la intensidad de la señal emitida, ya sean electrones secundarios o retrodispersos, o rayos X. Sin embargo, en la mayoría de los casos, cuanto menor es el tamaño del haz menor es la cantidad de corriente disponible. Por tanto, el usuario debe ajustar los controles del Microscopio para producir los resultados oportunos: alta resolución, alta profundidad de campo o alta eficiencia de rayos X.

##### **I.4.1.1.- SUBSISTEMAS EN UN SEM. FUNCIONAMIENTO.**

**Cañón y lentes electrónicas:** La columna electrónica consiste en un cañón de electrones y dos o más lentes, operando en vacío. El cañón es la fuente de electrones, los acelera con una energía en el rango de 1 a 40 keV (aunque algunos instrumentos de última generación permiten trabajar hasta con un potencial de aceleración de sólo 200 V) (Carl Zeiss Topics, 1.994). El diámetro del haz producido por la emisión de un cañón de electrones convencional es

movimiento rectangular, que se genera de forma sincronizada tanto en la muestra como en la pantalla donde se ve la imagen. Se utilizan dos pares de bobinas de deflexión electromagnéticas (llamadas bobinas de barrido) para controlar el movimiento del haz. La ampliación de una imagen de la muestra es la relación entre el tamaño lineal de la pantalla de visión (conocido como tubo de rayos catódicos, CRT) y el tamaño lineal del barrido del haz sobre la muestra. Por tanto, un aumento en la ampliación puede obtenerse excitando las bobinas de barrido con menor energía de forma que el haz sea deflectado una distancia menor sobre la muestra. Como la pantalla de imagen tiene un tamaño fijo, se registra una ampliación mayor (mayores aumentos) cuando la amplitud del barrido sobre la muestra es menor. Un barrido con una amplitud de 100  $\mu\text{m}$  se convierte en una imagen a 1.000 aumentos cuando se ve en una pantalla de 10 cm de ancho.

**Detectores de electrones:** La interacción del haz de electrones con la muestra causa la génesis de muchas señales que pueden emplearse para modular la intensidad de la CRT y producir una imagen.

Las dos señales que con mayor frecuencia se emplean para producir imágenes son los electrones secundarios y los electrones retrodispersos. Tanto los electrones secundarios como retrodispersos pueden recogerse empleando detectores Everhart-Thornley (E-T).

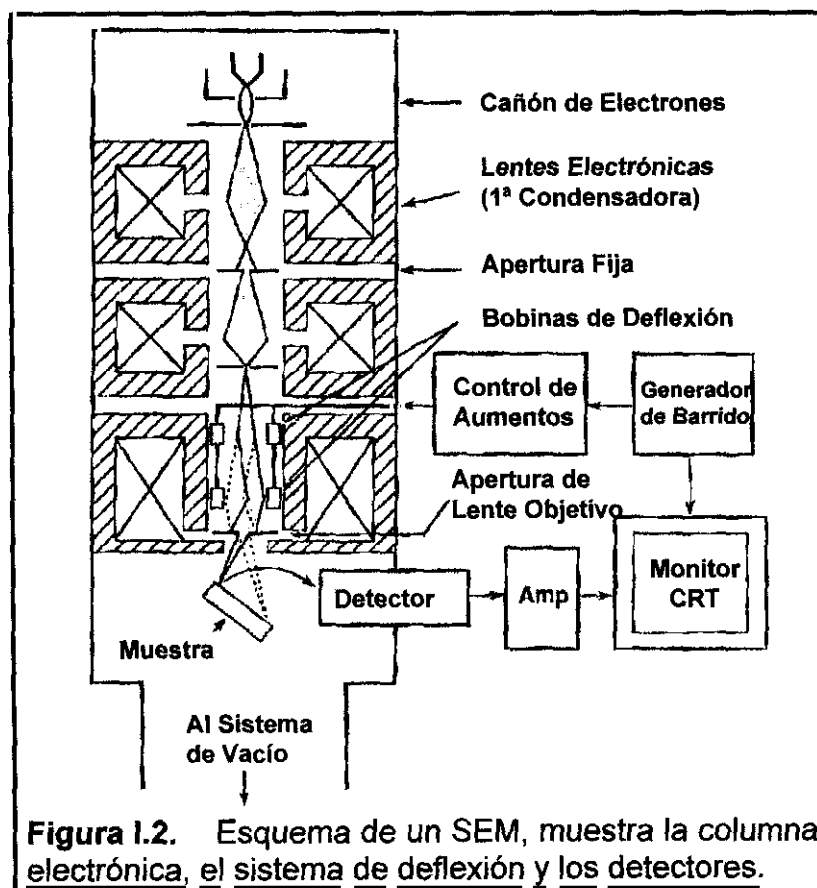
El detector E-T consiste en un centellador, una guía de luz (fibra óptica) y un tubo fotomultiplicador. El detector se sitúa junto a la muestra, y según el modelo, la muestra se inclina hacia él. Este detector se encuentra eléctricamente aislado del resto del microscopio y está protegido por una malla de alambre que se encuentra a un potencial de unos +300 V. Esta pantalla cargada positivamente atrae a los electrones secundarios de baja energía hacia el detector desde cualquier punto de la cámara portamuestras.

Es necesario tener en cuenta que para formar una imagen de electrones secundarios de alta calidad es necesario que la mayor fuente de electrones se localice en el punto en que el haz colisiona con la superficie de la muestra. También entran en el detector E-T una pequeña fracción de los electrones retrodispersos de la muestra, que salen en la dirección del detector (menos del 2 %).

Los electrones entrantes en el detector son acelerados hacia el recubrimiento de aluminio del centellador por un potencial de +12 KV. Estos electrones golpean el material sensible produciendo luz

demasiado grande para producir buenas imágenes a altos aumentos. Las lentes de electrones se emplean para reducir el diámetro de la fuente de electrones y situar un haz de electrones más pequeño y enfocado sobre la muestra, tal como se muestra esquemáticamente en la Figura 1.2. En la mayoría de los SEM se puede generar un haz de electrones que en la superficie de la muestra tiene un tamaño menor de 10 nm y con una corriente suficiente para formar una buena imagen. En la mayoría de los SEM el haz de electrones emerge desde la parte inferior de la lente objetivo para entrar en la cámara portamuestras donde interacciona con una región próxima a la superficie de la muestra, hasta una profundidad de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ , generando diferentes señales que se emplean para formar imágenes. La formación de imágenes requiere un sistema de barrido para construir la imagen punto a punto.

**Sistema de deflexión y Control de amplificación:** Para producir contraste en una imagen la intensidad de la señal producida por la interacción haz-muestra debe ser medida en un punto tras otro a lo largo de la superficie de la muestra. La función del sistema de deflexión es mover el haz de electrones sobre la muestra siguiendo una línea y a continuación desplazar la posición de la línea para realizar un nuevo barrido, todo esto siguiendo un patrón de



**Figura 1.2.** Esquema de un SEM, muestra la columna electrónica, el sistema de deflexión y los detectores.

que viaja a través de una guía hasta el tubo fotomultiplicador que convierte la luz en una señal eléctrica amplificada. Las variaciones que se presentan en la señal al moverse el haz sobre la muestra producen cambios en la intensidad que se ven en la pantalla como una imagen.

Los electrones retrodispersos son recolectados de forma más eficiente si el detector se encuentra perpendicular al haz de electrones y paralelo a la superficie de la muestra, "viendo la muestra desde arriba", en su configuración más usual.

Estas imágenes se obtienen, generalmente, usando uno de los dos tipos de detectores siguientes, de *tipo semiconductor* o de *tipo escintilador-fotomultiplicador*. El detector E-T descrito antes también puede emplearse para la adquisición de estos electrones, para ello se carga la pantalla del detector con un potencial de -100 V, con objeto de repeler a los electrones secundarios.

Aunque sólo se ha discutido acerca de los electrones secundarios y retrodispersos es necesario aclarar que cualquier señal que se pueda recoger en el interior del SEM es susceptible de ser amplificada y empleada, en principio, para formar una imagen.

#### **I.4.1.2.- CAÑONES DE ELECTRONES.**

El propósito de un cañón de electrones es dar una corriente grande y estable en un haz electrónico pequeño. Actualmente se emplean diferentes tipos de cañones de electrones en los SEM. Éstos varían en la cantidad de corriente que pueden producir, el tamaño de la fuente, la estabilidad de la corriente emitida, y el tiempo de vida de la fuente.

La mayoría de los SEM emplean fuentes de tipo termoiónico de tungsteno. Otros tipos, con las que se obtienen mejores prestaciones de imagen, son el hexaboruro de lantano y las fuentes de emisión de campo, FESEM, que a su vez pueden ser de cátodo frío, de cátodo caliente, o de efecto Schottky.

En este estudio se empleó un SEM con un cátodo termoiónico y un FESEM con cátodo tipo Schottky.

**Emisión termoiónica de electrones:** La emisión termoiónica ocurre cuando se proporciona al emisor una cantidad de calor tal que los



electrones pueden superar la barrera de energía de la función de trabajo,  $E_w$ , y escapar del material.

Los electrones en el metal tienen, dentro del enlace metálico, un rango de energías, cuyo estado energético superior se llama nivel de Fermi,  $E_F$ . Cuando un material emisor se calienta a alta temperatura, una pequeña fracción de electrones que se encuentran en el nivel de Fermi adquieren suficiente energía para superar  $E_w$  y escapar al vacío. La densidad de corriente,  $J_c$  (en  $A/cm^2$ ), obtenida de un emisor por emisión termoiónica viene expresada por la ecuación de Richardson (I.1).

$$J_c = A_c T^2 \exp\left(\frac{-E_w}{kT}\right) \quad \text{I.1.}$$

En la ecuación I.1.  $A_c = 120 A/cm^2 K^2$ , es una constante para todos los emisores termoiónicos (Heinrich, 1.981);  $T$  (K), es la temperatura de emisión absoluta;  $E_w$  (eV), es la función de trabajo;  $k = 8,6 \times 10^{-5} eV/K$ , es la constante de Boltzmann.

Tanto la temperatura  $T$  como la función de trabajo  $E_w$  tienen un fuerte efecto sobre la densidad de corriente de emisión  $J_c$ , que puede obtenerse del filamento, mientras que la constante  $A_c$  tiene un efecto menor. Para evitar la evaporación del filamento es deseable trabajar con el cañón de electrones a la menor temperatura posible, por tanto, son deseables materiales con una baja función de trabajo. El tungsteno es uno de los materiales que se escogen más a menudo (en forma de alambre) porque su baja  $E_w$  permite obtener altas  $J_c$  a temperaturas bastante inferiores al punto de fusión.

Un simple cálculo empleando la ecuación I.1 permite obtener los valores típicos para el tungsteno, sustituyendo las variables:  $T = 2.700 K$  y  $E_w = 4,5 eV$ , con lo que se obtiene  $J_c = 3,4 A/cm^2$ .

**Cañón de electrones de tungsteno en forma de V:** El filamento de tungsteno ha servido a la comunidad científica en los SEM, EPMA y TEM durante más de 50 años, aunque en la actualidad esté perdiendo aceptación ante el creciente interés que despiertan otras fuentes de mayor brillo para aplicaciones de alta resolución. Es de alta fiabilidad y sus propiedades son bien comprendidas y es relativamente barato. Por tanto, en muchas aplicaciones de los SEM donde no es necesario un alto brillo, como ocurre en los trabajos a bajos aumentos, o donde la estabilidad de la corriente es

fundamental, como en microanálisis de rayos X, el filamento termoiónico de tungsteno es fundamental, y puede utilizarse con total confianza. En la mayoría de las ocasiones, ésta es la mejor elección.

El cátodo de tungsteno típico es un filamento, en forma de alambre, de aproximadamente  $100\text{ }\mu\text{m}$  de diámetro que está doblado en forma de V con un radio en la punta de unos  $100\text{ }\mu\text{m}$ . Para conseguir la emisión termoiónica el cátodo se calienta por resistencia con una corriente  $i_f$ . Bajo las condiciones de trabajo normales el área de emisión de electrones es de unos  $100\text{ }\mu\text{m} \times 150\text{ }\mu\text{m}$ . Para el tungsteno, como para los demás tipos de cátodos hay una serie de parámetros de especial importancia, *brillo, tiempo de vida, tamaño de la fuente, dispersión de la energía, y estabilidad*; estos parámetros han sido investigados cuidadosamente (Haine y Einstein, 1.952; Haine y Cosslett, 1.961).

**Otros Cañones de electrones. Fuentes de alto brillo:** La fuente de gran brillo más comúnmente empleada consiste en un bloque de hexaboruro de lantano ( $\text{LaB}_6$ ) que se calienta por emisión termoiónica. Esta fuente ofrece de 5 a 10 veces más brillo y mayor tiempo de vida que el tungsteno, pero requiere unas condiciones de vacío más exigentes.

A partir de la ecuación I.1 se desprende que la densidad de corriente del cátodo, y por tanto el brillo puede incrementarse disminuyendo la función de trabajo,  $E_w$ ; el hecho de que  $E_w$  se encuentre en la exponencial puede ser dramático, así a la temperatura de trabajo del tungsteno una reducción de  $0,1\text{ eV}$  en  $E_w$  incrementa  $J_c$  1,5 veces. Muchos óxidos y boruros exhiben bajos valores de  $E_w$ , en concreto la función de trabajo del hexaboruro de lantano, investigado como cátodo por Lafferty (1.951), para un monocristal  $\langle 100 \rangle$  es de unos  $2,5\text{ eV}$  (Swanson, 1.981), comparado con los  $4,5\text{ eV}$  del tungsteno.

Las fuentes de electrones descritas hasta ahora funcionan a alta temperatura, así los electrones son excitados de forma que pueden superar la barrera de potencial y escapar al vacío. Estas fuentes termoiónicas tienen las desventajas de tener relativamente poco brillo, la evaporación del material del cátodo y la deriva térmica durante la operación. La emisión de campo es otro método de generar electrones que está libre de estos inconvenientes.

Un cátodo de emisión de campo suele ser un alambre de tungsteno terminado en forma de punta (que se suelda en la punta de un filamento de tungsteno en forma de V), el radio de la punta es de

100 nm o menor, por lo que el campo eléctrico que se puede concentrar en la punta es altísimo.

Si la punta se pone a un potencial de 3–5 keV respecto a un ánodo, el campo eléctrico en la punta del cátodo puede ser mayor de  $10^7$  V/cm, así la barrera de potencial que deben atravesar los electrones se estrecha tanto que los electrones pueden atravesarla y escapar del cátodo sin energía térmica adicional (Gomer, 1.961).

Las mayores ventajas de un cátodo de emisión de campo frío son:

- a) El tamaño de la fuente virtual es tan pequeño que prácticamente no hace falta disminuirlo para formar un haz de 1 a 2 nm.
- b) La dispersión de energía es tan pequeña que mejora los resultados a bajos potenciales.

Los mayores inconvenientes vienen de la necesidad de un vacío superior a  $10^{-6}$  Pa ( $<10^{-10}$  torr) para obtener una emisión razonablemente estable y la necesidad de calentar periódicamente (cada varias horas) la punta a 2.500 K para eliminar las moléculas de gas adsorbidas. El mayor inconveniente que presenta es la falta de estabilidad de la emisión.

Cuando se calienta un monocristal  $\langle 100 \rangle$  de tungsteno a unos 1.800 K la punta se reconstruye haciéndose más fina. Si se mantiene la punta en el rango entre 1.300 y 2.000 K se evita la adsorción de moléculas de gas y la necesidad del calentamiento periódico. La dispersión en la energía de los electrones de este cátodo de emisión de campo "térmico" es mayor (3 a 5 veces) que en el cátodo frío, el vacío necesario del orden de  $10^{-7}$  Pa ( $10^{-9}$  torr).

Los cátodos de emisión de campo tipo Schottky, como el instalado en el FESEM que se emplea en este estudio, trabajan a una temperatura de 1.800 K y tienen un recubrimiento de ZrO sobre una cara  $\langle 100 \rangle$  de tungsteno, lo que reduce la función de trabajo de 4,5 eV a 2,8 eV (Tuggle, 1.985).

La emisión se produce en una cara plana, con lo que se consigue una gran estabilidad, de esta forma, la dispersión de energía llega a ser tan baja como en un cátodo frío. La fuente virtual es algo mayor que en las fuentes de emisión de campo de cátodo frío, lo que obliga a una mayor potencia de las lentes condensadoras. Sin lugar a dudas, la mayor ventaja de este tipo de fuentes radica en su estabilidad.

En la Tabla I.1 se presentan las propiedades más significativas de las fuentes de electrones que se emplean en SEM.

**TABLA I.1. Comparación de fuentes de electrones (a 20 keV).**

Fuente	Brillo (A/cm <sup>2</sup> sr)	Tiempo vida (h)	Tamaño fuente	Dispersión energía	Estabilidad emisión (%)	Ref.
Tungsteno, forma de V	10 <sup>5</sup>	40–100	30–100 µm	1–3 eV	1	a, b
LaB <sub>6</sub>	10 <sup>6</sup>	200– 1.000	5–50 µm	1–2 eV	1	b, c
Emisión de campo:						
Frío	10 <sup>8</sup>	>1.000	<5 nm	0,3 eV	5	d, e
Térmico	10 <sup>8</sup>	>1.000	<5 nm	1 eV	5	e
Schottky	10 <sup>8</sup>	>1.000	15–30 nm	0,3–1,0 eV	< 2	e

<sup>a</sup> Haine y Cosslett (1.961). <sup>b</sup> Troyon (1.987). <sup>c</sup> Broers (1.974).

<sup>d</sup> Crewe (1.971). <sup>e</sup> Tuggle (1.985).

#### **I.4.2.- EL ESPECTRÓMETRO DE DISPERSIÓN DE ENERGÍAS DE RAYOS X.**

El análisis químico en un microscopio electrónico de barrido y en una microsonda se realiza midiendo la distribución de la energía e intensidad de la señal de rayos X generada por el haz de electrones. Esta es una de las múltiples técnicas de análisis que se basan en la emisión de rayos X, otras podrían ser la *Fluorescencia de Rayos X*, FRX, o la *Emisión de Rayos X inducida por protones*, PIXE (Pozsga, 1.995). A continuación, se describe el método de detección y medida en que se basa el detector de dispersión de energías de rayos X.

##### **I.4.2.1.- PRINCIPIOS DE FUNCIONAMIENTO.**

En el trabajo de Fitzgerald (1.968) se describe, por primera vez, el empleo de un detector de rayos X de estado sólido de silicio dopado con litio, Si(Li), montado en una microsonda. Aunque su sistema difícilmente era capaz de resolver picos de elementos adyacentes, demostraron que era posible conectar este tipo de detector a un instrumento de haz de electrones.

En los siguientes años se produjeron rápidos desarrollos en la resolución del detector, pasando de 600 eV a menos de 150 eV; siendo, de esta forma, una técnica útil para las necesidades microanalíticas. Hoy día no es ninguna novedad el empleo de detectores de estado sólido para la espectroscopía de rayos X de energía media (1 a 12 keV), estos detectores se pueden encontrar instalados en un gran porcentaje de los SEM, TEM, STEM y EPMA en funcionamiento (Golstein, 1.992). Todos los aspectos que se describen a continuación para el detector de Si(Li) son extensibles a los de Germanio (que también se emplea en este trabajo), y de Yoduro Mercurio (que resulta prometedor para trabajar a temperatura ambiente).

Para comprender el mecanismo de funcionamiento del detector de Si(Li) es necesario considerar algunos aspectos acerca de los semiconductores. En un cristal de silicio sin dopar (que tiene cuatro electrones en su capa más externa) la banda de valencia está llena, mientras que el nivel de energía superior en la banda de conducción está vacío.

El hecho de que la banda de valencia esté llena supone que cada uno de los átomos de silicio comparte uno de sus electrones externos con sus vecinos; consecuentemente no hay electrones libres para el transporte de carga en la banda de conducción, tampoco existen huecos en la banda de valencia. Este tipo de material se llama *semiconductor intrínseco* y en presencia de un campo eléctrico no conducirá corriente, a menos que absorba suficiente energía para excitar un electrón a la banda de conducción, dejando un hueco tras de sí, por esta razón los semiconductores intrínsecos son buenos detectores de radiación.

En la práctica, el silicio suficientemente puro para alcanzar la condición de semiconductor "intrínseco" es difícil de conseguir. En vez de eso, se fabrican cristales detectores que se comportan como si lo fueran, según un proceso desarrollado por Pell (1.960).

Se aplica litio (un dopante tipo n, en el que el transporte de carga se realiza por electrones) a la superficie de un cristal de silicio tipo p (en el que el transporte de carga se realiza principalmente por huecos positivos, esto se consigue por la adición de elementos como el boro), y se provoca la difusión del litio en el cristal formando una pequeña unión tipo p-n. El límite de una unión tipo p-n es un semiconductor intrínseco, pero de unos pocos micrómetros de espesor. Cuando se aplica un potencial inverso a elevada temperatura a una unión tipo p-n, la región intrínseca puede

ampliarse hasta unos pocos milímetros. A continuación es necesario eliminar la mayoría del material tipo p.

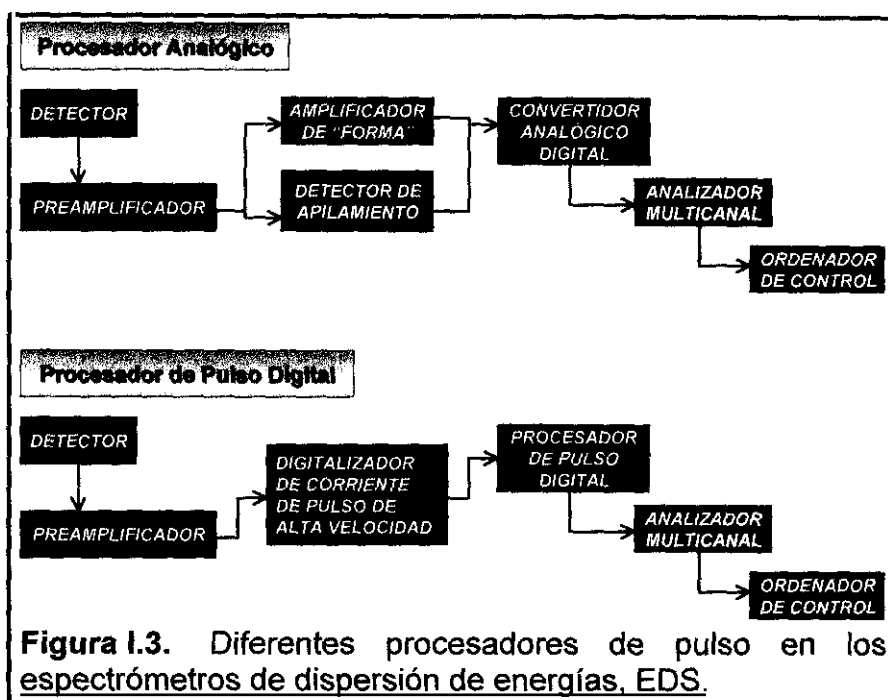
Todo este proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente por la movilidad del litio en presencia de un campo externo. Por esta razón, para trabajar con estos detectores es necesario enfriar el cristal hasta una temperatura próxima a la del nitrógeno líquido.

El principio de funcionamiento de un detector de estado sólido es el siguiente: Los fotones de rayos X de la muestra pasan a través de la ventana, que aísla al detector del ambiente de la cámara de muestra, y llegan al cristal de Si(Li) p-i-n (tipo p, intrínseco, tipo n) que se encuentra enfriado y sometido a un potencial. La absorción de cada fotón de rayos X individual provoca la expulsión de un fotoelectrón que cede la mayoría de su energía a la formación de pares electrón-hueco. Los electrones son atraídos por el campo aplicado y a la salida forman un pulso de carga, que es convertido en un pulso de potencial en el preamplificador. Este pulso es seguidamente amplificado y medido; finalmente, pasa al ordenador del analizador de rayos X donde los datos se representan en forma de histograma de intensidad frente a potencial.

En los sistemas actuales esta información puede emplearse posteriormente para identificar los picos automáticamente o hacer una cuantificación. La clave para comprender cómo trabaja un espectrómetro de dispersión de energías es darse cuenta de que cada pulso de potencial es proporcional a la energía del fotón de rayos X entrante. El papel del ordenador es establecer esta relación y presentarla en una forma comprensible para el operador.

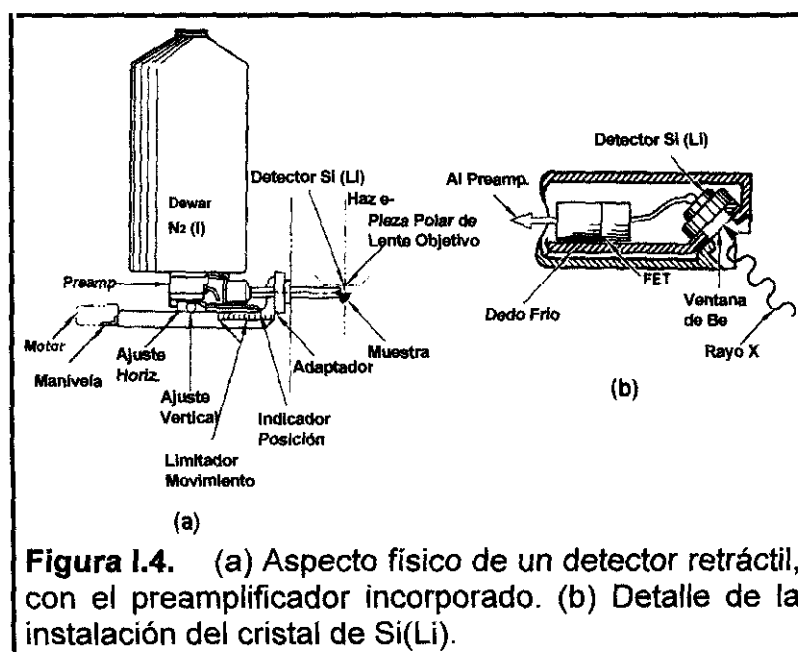
En la actualidad la mayoría de los sistemas de procesado de los detectores EDS son analógicos, aunque, poco a poco, a partir del año 1.995, las casas comerciales están incorporando procesadores digitales en los equipos que instalan. En la Figura I.3, adaptada de Friel y Mott (1.994), se describe, en diagramas de bloques, la forma de funcionamiento de los procesadores analógicos y digitales.

El aspecto físico típico de este tipo de detectores se muestra en la Figura I.4. El cristal de silicio dopado con litio se monta sobre un dedo frío conectado a un depósito de nitrógeno líquido (en un vaso Dewar). Debido a que el cristal es sensible a la luz, es esencial impedir la entrada de radiación visible, preferentemente instalando una ventana opaca. Los detectores sin ventana o con ventana ultradelgada pueden emplearse en lugares donde no alcance la luz y las muestras no sean catodoluminiscentes. El detector se encuentra sellado a vacío para impedir la contaminación (en especial cuando



se abre la cámara portamuestras a presión atmosférica) y para mantener mejor la temperatura baja (para reducir el ruido electrónico en los componentes). La baja temperatura es necesaria para limitar la movilidad de los iones de litio introducidos en el cristal de silicio.

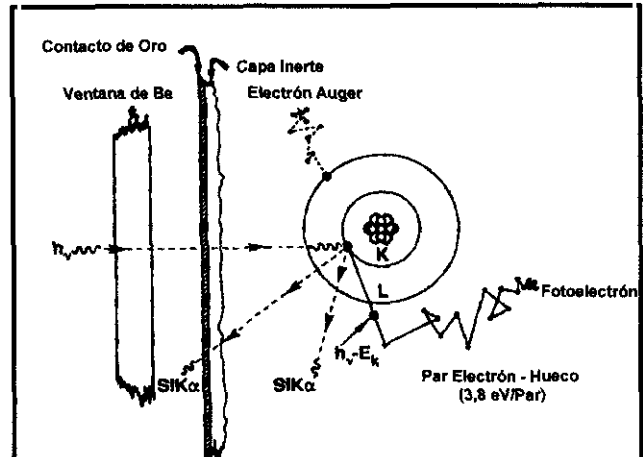
El desarrollo de espectrómetros de rayos X de dispersión de energías ha puesto la espectrometría de rayos X a disposición de todos los tipos de instrumentos basados en un haz de electrones. Sin embargo, es necesario reconocer que debido a la naturaleza de la técnica EDS, se introducen distorsiones en el espectro ideal de rayos X, "artefactos espectrales", durante el proceso de medida.



**Figura I.4.** (a) Aspecto físico de un detector retráctil, con el preamplificador incorporado. (b) Detalle de la instalación del cristal de Si(Li).

#### I.4.2.2.- MECANISMO DE DETECCIÓN.

El mecanismo de detección por el que se convierte un fotón de energía en una señal eléctrica está esquematizado en la Figura I.5. La porción activa del detector consiste en el silicio intrínseco, con una fina película de material tipo p, llamado "capa inerte" en la superficie frontal, que se encuentra recubierta con una película de oro muy delgada que sirve como contacto eléctrico. Cuando se captura un fotón X, varios electrones son promocionados a la banda de conducción, dejando huecos en la banda de valencia. Bajo el efecto del potencial aplicado estos electrones y huecos se mueven hacia las caras del cristal, donde son recogidos por los electrodos situados.



**Figura I.5.** Proceso de detección de un rayo X en un detector de Si(Li).

El proceso de captura de un rayo X es una absorción fotoeléctrica, y el fotón X es aniquilado en el proceso. El fotón X incidente es absorbido por un átomo de silicio, en el proceso se expulsa un electrón de una capa interna con una energía  $h\nu - E_c$ , donde  $E_c$  para el silicio es 1,84 keV. Este fotoelectrón crea pares electrón-hueco en su recorrido en el interior del detector de silicio.

El átomo de silicio quedó en una posición excitada por la energía necesaria para expulsar un fotoelectrón. Esta energía la pierde por la emisión de un electrón Auger o un rayo X de Si. El electrón Auger pierde su energía por choques inelásticos y crea a su paso más pares electrón-hueco. El rayo X de silicio puede ser reabsorbido, con lo que reinicia el proceso de nuevo, o puede dispersarse inelásticamente.

Ésta es la secuencia de acontecimientos que pueden ocurrir en el detector hasta la pérdida de toda la energía del fotón original, excepto en el caso de que durante la secuencia se genere una radiación que pueda escapar del detector, como un fotón de silicio  $K_\alpha$ , dando lugar al artefacto conocido como "pico de escape".



El número ideal de cargas  $n$  creadas en el detector por un fotón incidente con energía  $E$  viene dada por la ecuación 1.2.

$$n = \frac{E}{\varepsilon'} \quad 1.2$$

En la ecuación 1.2  $E$  es la energía del fotón incidente y se expresa en eV y  $\varepsilon'$  vale **3,8 eV** para el silicio.

Por ejemplo, si el detector captura un fotón con una energía de 5 keV, el número de electrones que saldrían del detector serían aproximadamente 1.300, lo que representa una carga de  $2 \times 10^{-16}$  Coulombios. Ésta es una corriente excepcionalmente baja. Para medir dicha carga con precisión es necesario minimizar el ruido, de aquí la necesidad esencial de mantener la temperatura del detector próxima a la del nitrógeno líquido.

#### **1.4.3.- MICROSCOPIO FESEM ANALÍTICO.**

Cada día con mayor frecuencia e intensidad se pretende obtener en los microscopios de barrido imágenes de alta resolución, a alto y bajo voltaje, junto con datos de análisis. A continuación se describe el compromiso alcanzado en los últimos tiempos por los investigadores de la empresa LEO (antes en Carl Zeiss), se trata de un instrumento que aplica soluciones novedosas a algunos problemas tradicionales lo que le permite obtener resultados excepcionales a bajos potenciales. Este equipo se ha empleado en esta investigación.

Otros fabricantes también están introduciendo en el mercado equipos que conjugan la alta resolución, incluso a bajos potenciales, típicos de los instrumentos FESEM, con la capacidad de realizar microanálisis con la mayor resolución posible incluso a potenciales de aceleración bajos (Carl Zeiss, 1.994; Takashima, 1.994). En los últimos tiempos se encuentran citas en las cuales estas características son fundamentales en la solución de problemas tecnológicos de primera magnitud como resultan los fenómenos de crecimiento cristalino en materiales cerámicos (Nakagawa, 1.994; Procop, 1.998). Paulatinamente van apareciendo publicados algunos trabajos donde se emplea esta solución técnica a problemáticas diversas, Greenhut, 1.997.

El deseo de disponer de un instrumento que permita obtener pequeños diámetros y altas corrientes de sonda a bajos potenciales de aceleración del haz de electrones ha estado presente en la mente de investigadores

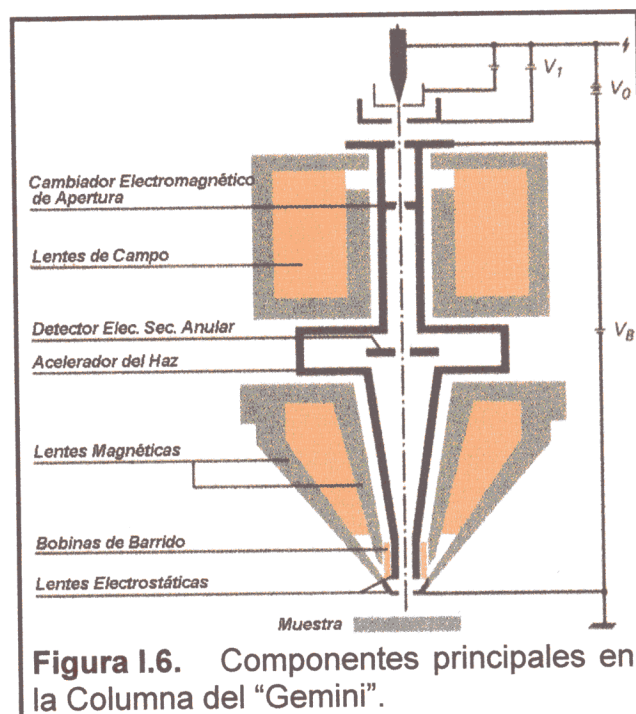
de campos tan dispares como polímeros, cerámicas, semiconductores, o metalurgia desde que se comenzó a aplicar la microscopía electrónica de barrido de forma rutinaria.

En la metalurgia, con un equipo de estas características, se pueden afrontar problemas vedados a otras técnicas como son la observación de microprecipitados muy pequeños, o bien la observación de películas depositadas o crecidas sobre los materiales (por ejemplo, la observación de películas de oxidación). La posibilidad de analizar químicamente partículas individuales de tamaño incluso inferior a 100 nm (Jaksch, 1.996) permite posibilidades casi insospechadas hasta ahora.

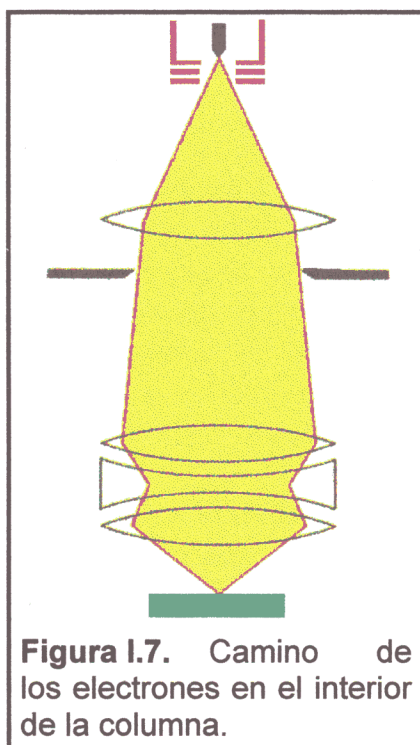
El diseño de este instrumento, *LEO 982 GEMINI*, tiene las siguientes características principales: **(a)** No existen puntos de cruce en el camino de los electrones entre la fuente y la muestra. **(b)** La columna electrónica es la más corta, en la actualidad, lo que minimiza las interacciones estocásticas electrón-electrón. **(c)** Incorpora un "acelerador" que mantiene la energía del haz en un mínimo de 10 keV en toda la longitud de la columna, incluso en los casos en que se selecciona una energía mucho menor. **(d)** La lente objetivo tiene una estructura compuesta de una lente electrostática y una magnética lo que produce una función acromática.

En la Figura I.6 se muestran los principales componentes electrón-ópticos de la columna del "Gemini". El "acelerador" del haz tiene dos efectos principales, en primer lugar minimiza la sensibilidad en los ambientes delicados (por ejemplo, la presencia de campos electromagnéticos externos); en segundo lugar, reduce aún más el ensanchamiento del haz interceptando a todos los electrones superfluos; de esta forma, no hay pérdida en el brillo del haz, incluso empleando energías de la sonda electrónica muy bajas.

El recorrido de los electrones a través de la columna, sin puntos de cruce, está representada esquemáticamente en la Figura I.7. La función acromática de la lente



**Figura I.6.** Componentes principales en la Columna del "Gemini".



objetivo compuesta (de una parte magnética y otra electrostática) se presenta como una lente triple, que es bien conocida por su calidad en la microscopía óptica clásica.

La función de esta lente electrón óptica compuesta es la misma que la función de una lente óptica triple, reducir el factor de aberración cromática ( $C_C$ ), uno de los mayores factores limitadores de la resolución a bajas energías del haz. Como resultado,  $C_C$  mejora cuando se reduce la energía del haz.

Las mejoras en el diseño de este equipo permiten la obtención de imágenes incluso a potenciales de aceleración de sólo 200 V. A potenciales tan bajos es posible observar la estructura de materiales de

densidad muy baja, como las proteínas; por ejemplo, Jaksch, (1.996), presenta imágenes de colágeno disperso sobre una cerámica, hidroxilapatita, obtenidas con este equipo a sólo 290 V de tensión de aceleración y con una exposición de 3 s. Pohl, (1.996), hace una revisión de diferentes aplicaciones de este sistema, especialmente aquellas que tratan con muestras total o parcialmente no conductoras.

El diseño de la lente objetivo con una alta conicidad, además del pequeño tamaño de la punta, permite la inclinación de muestras de gran tamaño a distancias de trabajo pequeñas. Además, los análisis EDS pueden realizarse a una distancia de trabajo de sólo 8,5 mm, a veces incluso a menos, lo que permite una resolución lateral muy alta.

Respecto al microanálisis, el ángulo del detector EDS es de  $35^\circ$  que puede considerarse actualmente como el ángulo óptimo para la detección de elementos ligeros, de número atómico bajo. En determinadas circunstancias es posible obtener análisis de rayos X de partículas, o detalles, extremadamente pequeños. Por ejemplo (Jaksch, 1.996), ha sido posible resolver con este instrumento, empleando mapas de rayos X, estructuras con una dimensión lateral conocida de 70 nm. También es posible acoplar a este FESEM detectores para catodoluminiscencia, CL, y EBSP (patrones de difracción de electrones retrodispersos). La excelente resolución lateral que presenta este equipo en todos los modos de imagen, lo configura como una herramienta excelente para el *nanoanálisis*.

## **I.5.- INTERACCIONES ELECTRÓN-MUESTRA.**

La versatilidad de la microscopía electrónica de barrido y el microanálisis de rayos X se deriva de la rica variedad de interacciones que los electrones pueden tener con la muestra. Estas interacciones revelan información sobre la composición, topografía, cristalografía, potencial eléctrico, campo magnético local, u otras propiedades. En general, las interacciones electrón-muestra se pueden dividir en dos clases:

- a) Sucesos de dispersión elástica, que afectan a las trayectorias de los electrones del haz en el interior de la muestra, sin afectar a su energía cinética. Son responsables de los fenómenos de retrodispersión de los electrones que se emplean para formar imágenes.
- b) Sucesos de dispersión inelástica, de diferentes tipos, que resultan de una transferencia de energía, del haz de electrones, a los átomos de la muestra, provocan la génesis de electrones secundarios; electrones Auger; rayos X característicos y continuos (bremsstrahlung); pares electrón-hueco en semiconductores y aislantes, radiación electromagnética de longitud de onda larga en las regiones del espectro del visible, ultravioleta e infrarrojo (cátodo-luminiscencia); vibraciones de los planos cristalinos (fonones); y oscilaciones electrónicas en metales (plasmones).

En principio puede obtenerse información de interés sobre la naturaleza de la muestra de todas las señales que se generan. Para obtener el máximo beneficio de toda esa información es necesario tener un conocimiento, al menos general, sobre cómo se generan esas señales.

### **I.5.1.- DISPERSIÓN DE ELECTRONES.**

La columna electrón-óptica que precede a la muestra tiene como función la definición y control del haz, mediante la variación de tres parámetros: diámetro, corriente y convergencia.

Un haz de electrones típico para microscopía y microanálisis consiste en electrones con una energía definida de forma precisa en el rango entre 1 y 40 keV. Los electrones dentro del haz siguen trayectorias que son casi paralelas, con un grado de convergencia de entre  $2 \times 10^{-2}$  a  $10^{-3}$  radianes (entre  $0,05^\circ$  y  $1^\circ$ ). El haz se enfoca para formar una sonda en el plano de la muestra con un diámetro final de entre 1 nm y 1  $\mu$ m. Esta sonda porta una corriente de entre 1 pA y 1  $\mu$ A.

Controlar adecuadamente todos estos parámetros es importante para obtener buenos resultados en la observación y microanálisis. Sin embargo, a pesar de todo el control que se tiene sobre el haz de electrones antes de que éste entre en la muestra, una vez dentro son los fenómenos de dispersión los que controlan el comportamiento de los electrones con importantes consecuencias sobre los mismos. Por ejemplo, de nada sirve tener un SEM capaz de crear una sonda de 1 nm de diámetro (posible con los nuevos microscopios de efecto campo), si luego debido a la dispersión dentro de la muestra, la señal obtenida se ha originado en un volumen de 0,5  $\mu\text{m}$ .

#### **1.5.1.1.- DISPERSIÓN ELÁSTICA.**

La dispersión elástica cambia la componente de dirección del vector velocidad del electrón pero manteniendo virtualmente constante la magnitud de la velocidad, de forma que la energía cinética permanece constante. El electrón es dispersado por una interacción coulombica con la carga del núcleo atómico, parcialmente apantallada por electrones presentes en los orbitales. La transferencia de energía del electrón del haz a la muestra es menor de 1 eV, la cual es despreciable respecto a la energía incidente, típicamente superior a 1 keV. El ángulo de dispersión puede tomar cualquier valor entre 0 y  $2\pi$  radianes ( $0^\circ$  a  $180^\circ$ ), aunque se toman como valores típicos entre  $2^\circ$  y  $5^\circ$ . Para la mayoría de las interacciones elásticas el electrón sigue aproximadamente en la misma dirección, sin embargo, ocasionalmente puede cambiar bruscamente la dirección.

A partir de cálculos de recorrido libre medio de electrones tras un choque elástico, para un ángulo de dispersión mayor a  $2^\circ$ , considerando una sección de espesor determinado, la dispersión elástica es más probable para materiales de número atómico alto y para un haz de baja energía.

#### **1.5.1.2.- DISPERSIÓN INELÁSTICA.**

Durante un suceso de dispersión inelástica el electrón incidente transfiere energía a los electrones de los átomos de la muestra; tanto a los de las capas de valencia, débilmente unidos, como a los unidos más fuertemente de las capas internas. Como consecuencia de este fenómeno la energía cinética del electrón incidente disminuye.

Dependiendo del tipo de proceso que ocurra, en un suceso inelástico simple, el electrón puede transferir cualquier cantidad de energía, desde menos de 1 eV (en el caso de fonones) hasta toda la energía que lleve (para el caso del continuo de rayos X, bremsstrahlung). Cualquiera que sea la energía transferida, la trayectoria se desvía un ángulo muy pequeño, en el orden de  $0,1^\circ$  o menos. Hay muchos fenómenos de dispersión inelástica, a continuación se van a definir aquéllos que tienen mayor importancia en el estudio de los materiales metálicos.

**Excitación Plasmón:** Para las especies metálicas tales como aluminio o cobre, o las aleaciones del tipo de los aceros, los electrones de las capas más externas de los átomos están enlazados de una forma tan débil que en el sólido estos electrones no se encuentran localizados sobre un átomo específico, sino más bien formando un "gas de electrones libres" o "mar" que penetra en capas más internas del átomo. La entrada de electrones energéticos puede excitar la formación de "olas" en ese "mar" de electrones libres. Debido a la regularidad de la estructura cristalina, esa excitación del plasmón implica una cantidad de energía determinada (de 15 eV en el caso del aluminio).

**Excitación de Electrones secundarios:** La dispersión inelástica de electrones energéticos puede promover la salida de electrones débilmente enlazados de la banda de valencia o de conducción en el caso de un semiconductor o aislante (por formación de un par electrón–hueco) con suficiente energía cinética para ser capaz de salir del sólido. En el caso de metales, esta promoción puede ocurrir directamente desde la banda de conducción. Estos electrones de la muestra se llaman electrones secundarios, y en su propagación por el metal están expuestos a fenómenos de dispersión y pérdida de energía. Si los electrones secundarios mantienen suficiente energía cuando alcanzan la superficie para superar la barrera de energía de la misma, escapan del sólido como electrones secundarios. La mayoría de los electrones que escapan tienen una energía  $<50$  eV y son llamados "lentos". Los menos, los "rápidos", escapan con mayor energía.

**Bremsstrahlung o Generación de Rayos X Continuos:** Un electrón del haz puede sufrir una desaceleración en el campo coulombico de los átomos de la muestra. La energía perdida por el electrón en el proceso de desaceleración se convierte en un fotón de energía electromagnética. Esta radiación se conoce como



*bremsstrahlung* ("radiación de frenado" o ruido de fondo). Esta energía puede tomar cualquier valor, desde una fracción de electrón voltio hasta el total de la energía del haz incidente. Los rayos X del *bremsstrahlung* forman un espectro continuo desde cero hasta la energía del haz incidente.

**Ionización de capas internas, Generación de Rayos X**

**Característicos:** Un electrón conservando suficiente energía puede interactuar con un electrón de una capa interna de un átomo pudiendo excitarlo y provocar su expulsión, dejando al átomo en un estado excitado. La relajación del átomo desde este estado excitado provoca la emisión de un rayo X, fundamentalmente, o un electrón Auger. Para la excitación de un electrón Auger es necesario que se produzca la autoabsorción del rayo X emitido por un electrón de una capa superior que sale del átomo con una energía cinética igual a la diferencia entre las energías de los niveles electrónicos implicados.

## 1.6.- MICROANÁLISIS CUANTITATIVO.

La mayor ventaja en el microanálisis de rayos X cuantitativo en SEM y EPMA es que el análisis se obtiene de un volumen muy pequeño de material. Considerando que el haz penetra en la muestra hasta  $1\ \mu\text{m}$  (con energía suficiente para excitar la generación de rayos X), el volumen analizado sería aproximadamente  $10^{-12}\ \text{cm}^3$ . Considerando que la densidad típica de un acero es de  $7,8\ \text{g/cm}^3$ , se estaría determinando la composición de  $7,8 \times 10^{-12}\ \text{g}$ . En esta cantidad se puede analizar cualquier elemento que esté en una concentración superior a  $0,01\ \%$ , lo que representa, en cuanto a masa, entre  $10^{-15}$  y  $10^{-16}\ \text{g}$ . Es decir, el límite de detección corresponde a unos pocos millones de átomos.

La habilidad de detectar  $10^{-15}$  ó  $10^{-16}\ \text{g}$  sugiere que las técnicas de microanálisis, en SEM o EPMA, son extremadamente sensibles, especialmente para el análisis de trazas. Sin embargo, es necesario hacer hincapié en que el límite de detección en el volumen analizado es de  $0,01\ \%$ ; considerándose trazas aquellas especies presentes en menos de  $1\ \%$ . La mayor ventaja reside en el hecho de poder analizar un volumen tan pequeño como  $10^{-12}\ \text{cm}^3$ .

En los siguientes apartados se pasa revista a los diferentes métodos de cuantificación que se emplean en los análisis de materiales, se han obviado aquellos métodos que han sido desarrollados para la cuantificación de muestras biológicas o para muestras "delgadas" (con un espesor en el orden de  $100\ \text{nm}$ ) y que se emplean en TEM.

Actualmente, el desarrollo del microanálisis cuantitativo parece dirigido hacia la investigación de métodos analíticos que permitan una correcta determinación de la composición de aquellas muestras a las cuales no son aplicables los requerimientos establecidos por la cuantificación ZAF, es decir, aquellos casos en que el volumen de interacción del haz con la muestra no es químicamente homogéneo, o bien aquellos casos en que la geometría de la muestra no permite una emisión homogénea de rayos X.

Estos desarrollos están impulsados por los avances en la industria de semiconductores y circuitos integrados (donde se emplean recubrimientos metálicos y no metálicos de espesores de décimas de micrómetros), en estos casos el volumen de interacción de un haz de electrones, a los potenciales de aceleración considerados habituales ( $15$  ó  $20\ \text{keV}$ ), comprendería varias capas. En este sentido se encuadran los trabajos de Pouchou y Pichoir (1.993) y los de Rickerby y Thiot (1.994), que han puesto en el mercado algunos programas de ordenador para abordar específicamente el análisis cuantitativo de muestras



heterogéneas, formadas por varias capas estratificadas de composición homogénea.

En otros casos, como el análisis de partículas aisladas de tamaño menor, o en el orden, de un micrómetro, aún no existe una solución definitiva. Este hecho afecta de forma determinante a la investigación y el conocimiento de un fenómeno de tanta importancia como puede ser, por ejemplo, el estadio inicial de los fenómenos de oxidación donde la composición, el tamaño y la distribución de los óxidos originales, que condicionan el desarrollo de la corrosión posterior.

Otra de las líneas de investigación más interesantes en la actualidad consiste en el desarrollo de métodos de cuantificación "sin patrones". Es necesario entender que esto significa que no se realiza la adquisición de ningún patrón en la sesión de trabajo en la que se realiza el análisis. Esta forma de trabajo es típica de los sistemas EDS, los primeros "métodos cuantitativos sin patrones" aparecieron poco después de los primeros detectores EDS (Russ, 1.974 y 1.974b). En realidad, nunca han sido métodos totalmente cuantitativos, sino *semicuantitativos*, y permiten, basándose en que los sistemas empleados son en cuanto a la emisión de rayos X estables y reproducibles, la cuantificación de muestras desconocidas a partir de los datos de patrones almacenados en el sistema bastante tiempo antes del análisis actual (Lábár, 1.998). Los resultados obtenidos de esta forma sólo deben emplearse cuando no sea posible una cuantificación total, y asumiendo las inexactitudes que pueden cometerse. La motivación que ofrece la posibilidad de análisis directo, sin ninguna acción de "patroneo" o estandarización previa, es demasiado atractiva para sustraerse a ella, no debe hacerse sin adoptar las precauciones necesarias (Lábár, 1.998).

En otros casos, se están haciendo verdaderos esfuerzos para conocer profundamente las bases del fenómeno de emisión y detección de rayos X para comprender los límites de esta técnica. El empeño fundamental va dirigido hacia poder realizar una medida de la incertidumbre en las medidas realizadas mediante SEM y EDS, y poder llevar a cabo la trazabilidad de la calibración en estos sistemas (Guðmundsson y Rúnarsson, 1.994); estos autores en sus conclusiones destacan que en la actualidad *no existen patrones relevantes para la calibración de medidas realizadas con un SEM, o procedimientos de calibración estandarizados; por tanto, en este momento la trazabilidad sólo es posible con materiales de referencia.*

Es de destacar la aproximación de algunas casas comerciales a la comprensión de los fenómenos que tienen lugar en la generación de rayos X, así como en las necesidades que provoca el requerimiento de una buena cuantificación, en este sentido se enmarcan algunos trabajos monográficos editados por compañías como KEVEX (KEVEX Corp, 1.983; Geiss, 1.988), por citar un sólo caso.

**I.6.1.- PRIMERAS APROXIMACIONES. MODELO DE CASTAIGN.**

En su tesis doctoral Castaign desarrolló la teoría física que permite a un analista convertir las intensidades de rayos X medidas en composición química (Castaign, 1.951). Castaign propuso un método de análisis basado en la comparación de intensidades, es decir, la comparación de la intensidad de una línea característica de un elemento dado emitido por una muestra en unas condiciones determinadas, y la intensidad de la misma radiación característica cuando es emitida por un estándar que contiene a ese elemento, y en las mismas condiciones de bombardeo electrónico. La relación entre ambas medidas,  $k$ , es proporcional a la concentración en masa del elemento dado en la región analizada. Es decir, analíticamente, Castaign en su tesis doctoral demostró que para unas condiciones determinadas se cumple la relación de la ecuación I.3.

$$\frac{C_i}{I_i} = \frac{C_p}{I_p} = k \quad \text{I.3}$$

En la ecuación I.3  $C_i$  es la concentración del elemento  $i$ , desconocida;  $I_i$ , la intensidad medida del elemento  $i$ ;  $C_p$  e  $I_p$ , la concentración y la intensidad medidas para el elemento  $i$  sobre un patrón.

**I.6.2.- MODELO ZAF.**

El reconocimiento de la complejidad de la conversión de intensidades de rayos X en composición química condujo a numerosos investigadores (Wittry, 1.963; Philibert, 1.963; Duncumb y Shield, 1.966) a ampliar el tratamiento teórico del análisis cuantitativo propuesto por Castaign. Estos estudios desembocaron en los trabajos de Colby (1.968) y Poehn et al. (1.985) que expresan la concentración desconocida del elemento  $i$  de acuerdo con la ecuación I.4.

$$C_i = (ZAF)_i \frac{I_i}{I_p} \quad \text{I.4}$$

En la ecuación I.4  $C_i$  es la fracción en masa del elemento  $i$ , y  $(ZAF)$  una constante que representa al efecto matriz en las condiciones de adquisición.

El efecto matriz se refiere a la influencia que tiene, sobre la determinación de un cierto elemento, la presencia de los restantes elementos que constituyen la sustancia analizada.

Cuando se trata de determinar, por ejemplo, la concentración de hierro en una aleación hay que considerar el efecto que tiene la presencia de los demás elementos sobre la determinación de éste. Al realizar el análisis de hierro en un *Incoloy 135* (cuya composición nominal incluye en torno a 30 % de cromo, 25 % de hierro y 40 % de níquel) hay que tener en cuenta que, además de los rayos X de hierro excitados por los electrones de haz, pueden resultar excitados rayos X de hierro como consecuencia de la absorción de un rayo X de níquel (previamente excitado por los electrones del haz); por otra parte, una fracción de los rayos X de hierro excitados pueden no llegar al detector, ya que, si inciden accidentalmente sobre átomos de cromo, pueden ser absorbidos por estos (que a su vez emitirían rayos X de cromo).

Otra componente del efecto matriz es el llamado “efecto estructural”. La fracción de rayos X, por ejemplo de silicio, que son capaces de salir de un material es diferente si el material es “ligero” (por ejemplo un óxido como la sílice) o “pesado” (por ejemplo un acero) ya que, cuanto más pesado es el material, mayor es la probabilidad de que los rayos X sean absorbidos en la matriz.

En microanálisis SEM–EDS semicuantitativo, las concentraciones se obtienen, generalmente, a partir de la relación entre las intensidades de rayos X de los elementos presentes y utilizando las correcciones del método ZAF; el cual se basa, al menos parcialmente, en consideraciones teóricas (éste es un modelo de regresión basado en el cálculo de factores en función del número atómico, de la absorción de la matriz y de la radiación de fluorescencia que puede aparecer).

Este método, para muestras reales de composición compleja, se basa en cálculos que se repiten de forma reiterativa hasta que la diferencia entre dos cálculos sucesivos es menor de un error determinado (Geiss, 1.988). Un ejemplo de la bondad de los datos que se pueden obtener, cuando se dispone de buenas muestras (aleaciones binarias, y sin problemas de solapamientos espectrales) aparece en los trabajos de Henoc (1.973), Myklebust (1.973) o Goldstein (1.981). A partir de estas consideraciones se han desarrollado diversos programas de análisis (Henoc, 1.973; Yakowitz, 1.973; KEVEX Corp, 1.986; etc.) algunos de cuales se encuentran comercializados.

Una derivación de este método ZAF es la conocida como “ $\phi\rho z$ ”. El tratamiento teórico de este método parte de la consideración de que la emisión de rayos X no proviene necesariamente de un volumen de muestra homogéneo química y estructuralmente y, por tanto, es necesaria una aproximación diferencial al fenómeno de la emisión de rayos X (Goldstein, 1.992; Pouchou y Pichoir, 1.993). El método “ $\phi\rho z$ ” se emplea

principalmente para el análisis de películas o partículas de espesor inferior al volumen de interacción (Brown, 1.988; Rickerby y Thiot, 1.994).

Los métodos ZAF y “ $\phi\rho z$ ” se encuentran en la actualidad en plena innovación. Por una parte, se están realizando nuevos desarrollos matemáticos en el diseño del factor de absorción “A”, específicamente de la distribución en profundidad de la génesis de rayos X (estudiado extensivamente en los últimos 10 años) y del factor de retrodispersión. Por otra, las nuevas aplicaciones en sistemas FESEM con los que, analizando a bajos potenciales, se obtienen resoluciones laterales del orden de 100 nm descubren nuevos retos. Los elementos pesados y ligeros se comportan de forma radicalmente diferente a bajos potenciales de aceleración, hasta 10 keV; la interdependencia entre las medidas y los métodos de cuantificación ha demostrado ser muy fuerte y se hace necesario el desarrollo específico de nuevos métodos analíticos o procedimientos de simulación numérica para una cuantificación correcta (Merlet, 1.998).

El error relativo de los resultados que se obtienen puede variar desde el 10 % para los elementos mayoritarios (elementos cuya concentración es mayor del 5 % en masa); hasta más del 100 % para algunos elementos minoritarios. En concreto, empleando las condiciones de análisis típicas, deben esperarse errores relativos del orden de  $\pm 20$  % para elementos presentes en concentraciones de 1 % en masa (aproximadamente); este error relativo puede disminuir hasta menos del  $\pm 2$  % para los elementos presentes en cantidades superiores al 50 % en masa, Kárasón, 1.993). En este caso, como ya se ha comentado, los espectros de emisión que se obtienen se corrigen con el uso de espectros de elementos puros.

### **I.6.3.- MÉTODO EMPÍRICO.**

Este método de trabajo es utilizado desde los años 60, fue descrito por Ziebold et al. (1.964). El método se basa en el cálculo de los factores que hacen cumplir la relación hiperbólica de la ecuación I.5.

$$\frac{C}{1-C} \times \frac{1-k}{k} = a \quad \text{I.5}$$

En la ecuación I.5 **C** es la fracción en masa verdadera del elemento a analizar, y **k** la intensidad relativa medida.

Hay que tener en cuenta que las adquisiciones de los espectros deben realizarse en las mismas condiciones.

Este método funciona muy bien para el análisis de aleaciones binarias, los mayores inconvenientes son, en primer lugar, la necesidad de obtener los estándares de composiciones químicas adecuadas, y segundo, que la extensión del método para materiales con más elementos no está clara.

#### **I.6.4.- MÉTODO DE COMPARACIÓN CON UNA SUSTANCIA PATRÓN.**

En el caso de que haya disponible un estándar adecuado, suficientemente similar en composición química a la muestra, se desprende que el efecto matriz será similar en ambos casos, y por tanto es posible obtener la composición química desconocida simplemente a partir de la relación entre las intensidades. Sin embargo, estos patrones rara vez se encuentran disponibles (Heinrich, 1.986).

#### **I.6.5.- MÉTODO DE CONSTRUCCIÓN DE CURVAS DE CALIBRADO.**

Los primeros intentos de construir curvas de calibrado estuvieron muy relacionados con el *método empírico*. La construcción de curvas de calibrado para SEM-EDS es un método que hasta el momento sólo ha demostrado ser útil en el caso de aleaciones binarias. En definitiva, se trata de un método derivado del anterior que para algunas aplicaciones aporta mejores resultados.

En el presente estudio se pretende la puesta a punto de un método que permita la construcción de curvas de calibrado en aleaciones complejas teniendo en cuenta, en el análisis de variables, hasta siete elementos en una primera etapa.

Se emplearán métodos no accesibles hasta hace relativamente poco tiempo como son los ordenadores personales de alta potencia de cálculo y precio reducido, lo que significa una posibilidad de rápida extensión de la técnica, así como su empleo en materiales muy dispares.

El empleo de este nuevo procedimiento en aceros surge de la gran importancia económica de estos materiales, y por añadidura de cualquier método analítico que resulte de interés en el estudio de estos materiales.

## 1.7.- PATRONES PARA MICROANÁLISIS CUANTITATIVO.

Diversos autores han tratado de establecer las condiciones que debe cumplir un buen patrón de microanálisis (Russ, 1.974; Marinenko, 1.979). Un patrón para microanálisis debe ser analizado cuidadosamente a escala macroscópica global; además, hay que comprobar que es microscópicamente homogéneo.

Los patrones deben ser homogéneos microestructuralmente, porque en SEM-EDS el haz de electrones, que se utiliza simultáneamente para producir imagen y para excitar los rayos X, tiene un volumen de interacción de entre 0,2 y 1  $\mu\text{m}^3$  alrededor del punto en que incide (aproximadamente 5 nm).

La preparación de un conjunto de patrones completo, para estudiar un sólo sistema, es una técnica empleada únicamente en metalurgia ya que es la forma de garantizar la validez de los resultados cuando se quiere estudiar un sistema con gran detalle, como puede ser cuando se pretende establecer los límites en un diagrama de fases. Utilizando esta técnica se ha estudiado el diagrama de fases de algunos sistemas binarios como por ejemplo el sistema Hierro-Níquel (Yakowitz, 1.973; Heinrich, 1.986), en este caso, se emplearon 9 patrones homogéneos bien caracterizados (Goldstein, 1.965).

En el caso de los aceros, se abordan con esta técnica problemas tales como caracterización de las inclusiones o análisis de fases; es decir, en general, análisis de segregaciones o fases de tamaño muy pequeño (Dyson, 1.988; Feliú, 1.993).

Como se pone de manifiesto en los trabajos citados, para el análisis de distintas fases en aceros, es imprescindible disminuir el error que se comete con los métodos comúnmente empleados ya que, a veces, la diferencia en composición química de las fases es menor que ese error.

En el caso de aceros muy aleados, en general se obtienen mejores resultados mediante la técnica de comparación con un patrón que mediante los programas **ZAF** (Goldstein, 1.981; KEVEX Corp, 1.986). Sin embargo, no siempre es posible tener un buen patrón, suficientemente parecido en todos los elementos. Cuando hay diferencia apreciable en algún elemento, el error al determinar ese elemento aumenta mucho.

Un problema fundamental es el de los patrones a emplear. Actualmente en el mercado sólo se encuentran aquéllos que se requieren para aplicar los métodos de análisis empleados con mayor frecuencia. En cuanto que las aplicaciones específicas de un usuario se salen de lo habitual, o bien requieren mayor exactitud o precisión de la comúnmente admitida, los métodos de

análisis actuales no son satisfactorios y, además, no se encuentra en el mercado un número suficientemente grande de patrones como para profundizar en esta problemática.

Los resultados que se pueden obtener, con los patrones de aceros que existen en el mercado, son admisibles cuando se emplea la técnica de *"comparación con un patrón"*, lo mismo ocurre con otras aleaciones metálicas. Sin embargo, tal como se ha comentado, en ningún caso se solucionan con estos métodos tradicionales problemas como la identificación de fases minoritarias, o mayoritarias, como por ejemplo en el caso de aceros con estructura dúplex. No es práctico el requerimiento de necesitar un patrón para cada material que se pretende analizar, ya que esta vía conduce a la paradoja de que para analizar la composición química de fases diferentes dentro de un acero, no es posible fabricar un patrón, ya que esa composición química sólo se presenta en los pequeños granos segregados de una de esas fases minoritarias.

En realidad, los patrones de aceros para Microanálisis que se pueden encontrar hoy día no son más que patrones de macroanálisis "adaptados" para su uso en Microanálisis. Es decir, son patrones de producción industrial, cortados en pequeños trozos e incluidos en discos de los habituales en Microanálisis, que no respetan, en general, las especificaciones postuladas por Russ (1.974) y Marinenko (1.979).

La falta de un desarrollo propio de patrones para Microanálisis es, actualmente, una causa limitadora del desarrollo de las aplicaciones del Microanálisis en las áreas en las que se necesita mayor exactitud y precisión.

En el caso de los aceros, como en la actualidad se están empleando patrones de macroanálisis "adaptados", cuando el material empleado es heterogéneo. El analista dispondrá de una pequeña muestra heterogénea en la que no podrá relacionar su espectro de emisión (en un equipo de análisis por dispersión de energías, EDS, o por dispersión de longitudes de ondas, WDS) con la composición certificada que siempre acompaña a un patrón. La necesidad de utilizar patrones heterogéneos es una fuente continua de errores indeterminados que, sin embargo, son fáciles de solucionar.

El empleo de patrones homogéneos estructuralmente y, por tanto, microscópicamente homogéneos en composición química es la forma segura de evitar este tipo de problemas. Es imprescindible disminuir la magnitud de error admitido actualmente en un factor de 2 a 3 veces.

La fabricación de materiales de referencia para el microanálisis de aceros es un problema que preocupa incluso en el comité de "Normas, Medida y Ensayos" (Standards, Measurements and Testing, SMT) de la Unión Europea que actualmente, dentro del IV Programa Marco, está financiando un proyecto en este sentido (proyecto MICROLITE, ref. SMT4-CT98-2210).

## **II. INSTRUMENTACIÓN Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES**





## II.1.- INSTRUMENTACIÓN.

Durante el desarrollo de la investigación ha sido necesario fabricar aleaciones no comerciales, cuya composición química es diferente de las normalizadas. La fabricación de estas aleaciones no comerciales se realizó en un horno de inducción que permite obtener lingotes de 40 kg, una cantidad adecuada a los ensayos que se pretende realizar; con éste se obtiene una homogeneidad excelente en el material producido. Para las operaciones de forja y laminación en frío, así como el resto de las operaciones habituales en el taller (corte, fresado, torneado, etc.) se emplearon equipos e instrumentos absolutamente convencionales en una instalación de características normales.

Los equipamientos de análisis utilizados en este trabajo son los habituales en un laboratorio de control e investigación metalúrgico. Para el análisis de la composición química de los materiales se emplearon técnicas instrumentales de análisis por vía húmeda clásicas, como el análisis con un espectrofotómetro de ultravioleta-visible, y modernas, análisis con un espectrómetro de emisión atómica con fuente de plasma por acoplamiento inductivo.

También se han empleado técnicas instrumentales modernas de análisis en fase sólida, básicamente un espectrómetro de fluorescencia de rayos X junto con analizadores automáticos para C, N, O y S, estos análisis se han complementado cuando ha sido necesario con los resultados de un espectrómetro de emisión con fuente de chispa; ésta es la instrumentación que suele emplearse cuando se requiere la mayor precisión, fiabilidad y rapidez, como ocurre por ejemplo, en una acería.

Las técnicas de analíticas utilizadas, tanto en vía húmeda como en fase sólida, requieren de diverso instrumental y equipamiento menor habitual en los laboratorios de estas características. También se han usado reactivos, de calidad "para análisis", habituales en un laboratorio químico.

Para la caracterización de las estructuras y fases presentes se ha utilizado un microscopio óptico de reflexión invertido (microscopio metalográfico), con el que se observaban las muestras de acero una vez pulida la sección y, en su caso, revelada la estructura con el reactivo adecuado.

Finalmente, para el estudio principal de este trabajo, se ha empleado un microscopio SEM con sistemas microanalíticos con una configuración clásica, habitual en la investigación metalúrgica desde finales de los años setenta.

## **II.1.1.- DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA MEDIANTE TÉCNICAS DE REFERENCIA.**

En este apartado se describen los aparatos que se han utilizado en la determinación de la composición química de los materiales que se emplean como materiales de referencia y que no son CRM (material de referencia certificado), cuya composición viene avalada por un organismo de certificación externo.

### **II.1.1.1.- ANÁLISIS POR VÍA HÚMEDA.**

Se han agrupado en este apartado los equipamientos correspondientes a las técnicas analíticas que exigen como paso previo la disolución, generalmente en medio ácido, de las muestras cuya composición se pretende conocer. Estas técnicas son consideradas, de forma universal, como técnicas analíticas de arbitraje.

#### **II.1.1.1.1.- ESPECTROFOTÓMETRO ULTRAVIOLETA-VISIBLE.**

Para el análisis de **Si**, **P** y **Mn**, en las muestras de acero e incoloy empleadas, se ha utilizado un espectrofotómetro UV-Visible marca **PERKIN-ELMER** modelo **Lambda 2**.

Este equipo cuenta con una óptica de doble haz, lo que le permite obtener una gran estabilidad durante largos periodos de tiempo, compensación para la referencia y corrección de línea base. Las formas de medida que se pueden programar incluyen barridos en tiempo y en longitudes de ondas. En el equipo pueden almacenarse hasta 20 programas simultáneamente.

El rango espectral de medida va desde 190 nm hasta 1.100 nm. La velocidad de barrido puede variarse entre 7,5 nm/min y 2.880 nm/min.

El equipo cuenta con una unidad para el almacenamiento de los programas analíticos, lo que permite la transferencia de estos programas entre equipos diferentes. Puede conectarse a un PC con "Software" **PECSS** instalado, con lo que se consigue la máxima flexibilidad.

Los análisis con este equipo se realizan siguiendo las instrucciones de las NDT 7004, 1.996, para el manganeso; NDT 7005, 1.994, para el fósforo; o NDT 7014, 1.995, para el silicio.

#### **II.1.1.1.2.- ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA PARA MEDIDAS CON LLAMA.**

Se emplea para el análisis de **Co**, **Ni** y **Cu** en las muestras. El espectrofotómetro de absorción atómica utilizado es de la marca **PERKIN-ELMER** modelo **2.380**.

Este equipo cuenta con una óptica de doble haz, sistema de selección modular, sistema AC (luz modulada mediante discriminador y llama sin modular).

El monocromador es de tipo Littrow. La distancia focal es de 267 mm y el rango espectral de medida va desde 190 nm hasta 870 nm. La red de difracción tiene un tamaño de 64×72 mm; el rayado de la red es de 1.800 líneas/mm. La anchura de la rendija espectral puede seleccionarse entre 0,2; 0,7; y 2,0 mm. La dispersión lineal recíproca es de 16 nm/mm.

La lectura se presenta en una pantalla electrónica de 4 dígitos; esta lectura puede seleccionarse entre absorbancia, concentración o emisión. Puede ser calibrado hasta con 3 patrones.

Los análisis con este equipo se realizan siguiendo las instrucciones de las NDT 7003, 1.994, para el níquel; NDT 7006, 1.994, para el cobre; o NDT 7007, 1.994, para el cobalto.

#### **II.1.1.1.3.- ESPECTRÓMETRO DE EMISIÓN ATÓMICA CON FUENTE DE PLASMA POR ACOPLAMIENTO INDUCTIVO.**

Este equipo se emplea en el análisis de **B**, **Al**, **Ti**, **V**, **Cr**, **Ni**, **Mn**, **As**, **Mo** y **Pb**. El espectrómetro utilizado es de la marca **ARL** modelo **3520 ICP**. Se trata de un espectrómetro secuencial de emisión en vacío, de plasma por acoplamiento inductivo, con un monocromador Paschen-Rungen.

La distancia focal es de 1 m y el rango espectral de medida va desde 170 nm hasta 820 nm (con vacío en el monocromador y purga de argón entre espectrómetro y antorcha). La red de difracción es de 1.080 líneas/mm; la dispersión recíproca de 0,92 nm/mm. El sistema cuenta con un generador de radiofrecuencias de 27,12 MHz y una potencia máxima de 2,5 kw.

El sistema incluye un monocromador adicional de 20 cm de distancia focal para realizar medidas con patrón interno y con una bomba peristáltica para la introducción de la muestra.

La antorcha de tipo monobloque permite la observación, es decir, el análisis, en una altura de 15 mm. El nebulizador es concéntrico, de vidrio (tipo Meinhardt).

El espectrómetro se controla a través de un ordenador fabricado por Digital, modelo Micro 85. Éste cuenta con una memoria de 64 K y doble disquetera de 5,25" (512 K cada una), monitor color, impresora y teclado. El "Software" instalado incluye el paquete de análisis **ASPECT 85** de **ARL**.

Los análisis con este equipo se realizan siguiendo las instrucciones de las NDT 7011, 1.994, para aluminio y molibdeno; NDT 7012, 1.995, para el arsénico; NDT 7013, 1.995, para el boro; NDT 7016, 1.994, para titanio; NDT 7017, 1.994, para el plomo; NDT 7018, 1.995, para vanadio; o NDT 7020, 1.994, para cromo, manganeso, níquel y molibdeno simultáneamente.

#### **II.1.1.2.- ANÁLISIS EN FASE SÓLIDA.**

En este apartado se agrupan los equipamientos de las técnicas instrumentales que no requieren una disolución previa de la muestra. El análisis se realiza a partir de un trozo de material cuya superficie debe estar preparada según unos criterios muy exigentes, en cuanto a la repetibilidad y reproducibilidad de dicha preparación, para garantizar la fiabilidad de los resultados. Patrones y muestras deben prepararse siguiendo el mismo procedimiento.

### II.1.1.2.1.- ESPECTRÓMETRO DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X MULTICANAL SIMULTÁNEO.

Para el análisis de **Si, P, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Sn** en las muestras de acero empleadas se ha utilizado un espectrómetro de FRX marca **PHILIPS** modelo **PW1600/10**.

El equipo cuenta con una *cabina espectrométrica* con 28 posiciones para el alojamiento de los canales de medida (posiciones para los detectores, generalmente uno para cada elemento). Las posiciones están distribuidas en dos niveles alrededor del tubo, a 29° y 44° de inclinación con respecto al plano de la muestra, que se presenta directamente bajo el tubo.

En el tubo de rayos X el ánodo es de Rodio y la ventana de Berilio (la más usual). La potencia máxima de trabajo del tubo es de 60 keV; y la intensidad máxima de corriente de 85 mA.

Los detectores de rayos X instalados son de centelleo, del tipo contador proporcional, sellado (con Xe o Kr) y de flujo (el gas empleado es una mezcla de Ar y metano, conocida comercialmente como PR-10).

El equipo está totalmente controlado por ordenador. El que está instalado es un PC AT/80386 con disco duro de 40 MB y disqueteras de 5,25" y 3,5"; con tarjeta VGA y monitor color; impresora y teclado. El "Software" instalado incluye el sistema operativo MS-DOS; y el paquete de análisis **X42** de **PHILIPS**, versión **3.1 b** que controla todas las funciones básicas del espectrómetro. Los análisis efectuados con este equipo, se realizan siguiendo las instrucciones de la NDT 8006, 1.995.

Los parámetros principales de las regresiones de aceros se detallan en la Tabla II.1, el total de muestras empleadas en el cálculo de esta regresión es de 151 (aunque no todas se emplean en todos los elementos), de las que 82 son patrones primarios y 69 secundarios.

La calidad de la regresión se mide con el parámetro **RMS** (Raíz cuadrática media), este parámetro se deriva de la expresión de la varianza (Guerrero, 1.995) y, por tanto, está relacionado con la desviación estándar. Cuando se desea conocer la incertidumbre de un resultado individual se emplea la ecuación II.1 para la desviación estándar ( $\sigma$ ) de la medida.

$$\sigma = k\sqrt{C + 0,1}$$

II.1

En la ecuación anterior  $C$  es la concentración medida y  $k$  un parámetro ofrecido por el sistema.

**TABLA II.1. Parámetros principales de la regresión de aceros con el espectrómetro de FRX.**

Elem.	Rango (%)	Nº Patrones	RMS	K
Si	0,00 – 3,20	150	0,0151	0,0176
Mn	0,00–13,10	147	0,0258	0,0182
Sn	0,00 - 0,10	89	0,0031	0,0089
Ni	0,00–29,30	133	0,0346	0,0142
Cu	0,00 – 3,70	133	0,0115	0,0168
Cr	0,00–25,00	134	0,0536	0,0146
P	0,00 – 0,10	149	0,0024	0,0065
Mo	0,00 – 3,60	115	0,0115	0,0126
Ti	0,00 – 0,70	57	0,0106	0,0184
Nb	0,00 – 1,00	47	0,0083	0,0142
Co	0,00 – 7,30	114	0,0064	0,0139

*El Rango (%) viene expresado en tanto por ciento en masa. RMS, y K, ver el texto.*

#### **II.1.1.2.2.- ESPECTRÓMETRO DE EMISIÓN CON FUENTE DE CHISPA MULTICANAL SIMULTÁNEO.**

Se trata de un espectrómetro de emisión óptica de marca **ARL** modelo **3460**, que permite realizar la medida simultánea de hasta 48 líneas espectrales. Se emplea para la determinación cuantitativa de **B, C, Al, Si, P, S, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Nb, Mo, Sn y Pb**.

La determinación en este equipo de S-OES se realiza por medida fotoeléctrica directa de las longitudes de onda características.

El espectrómetro cuenta con un policromador de un metro con red cóncava en montaje "Paschen-Rungen" en vacío. Dispone de una red de difracción de 2.160 líneas/mm.

La configuración incluye 30 sistemas receptores. El sistema de recepción está formado por tubos fotomultiplicadores de

3,5 cm, con 10 etapas; la ventana, en posición lateral, está protegida con cuarzo fundido o vidrio.

El generador es de alta frecuencia, 400 Hz, con preintegración de alta energía (HEPS). La zona de la muestra cuenta con un estativo MBS-301 y con una mesa de Petrey; esta zona está en atmósfera de argón.

El control del instrumento se realiza por microprocesadores e incluye un módulo de autodiagnóstico. Los análisis con este equipo se realizan siguiendo las instrucciones de la NDT 8007, 1.994.

Los parámetros principales de las regresiones de aceros se detallan en la Tabla II.2, para calibrar este instrumento, y construir la curva de regresión, se emplearon los mismos materiales de referencia que en el caso anterior.

**TABLA II.2. Parámetros principales de la regresión de aceros con el espectrómetro de S-OES.**

Elem.	Rango (%)	Nº Patrones	Error Estándar
Al	0 – 0,14	45	0,00367
As	0 – 0,08	43	0,00267
B	0 – 0,019	29	0,00040
C	0 – 0,56	61	0,00691
Co	0 – 7,3	89	0,00412
Cr	0 – 25	95	0,12788
Cu	0 – 3,7	91	0,01153
Mn	0 – 13,1	94	0,01665
Mo	0 – 3,6	90	0,02034
Nb	0 – 1,0	49	0,00510
Ni	0 – 29,3	95	0,14455
P	0 – 0,1	97	0,00156
Pb	0 – 0,0054	49	0,00036
S	0 – 0,053	60	0,00199
Si	0 – 3,2	96	0,01183
Sn	0 – 0,1	82	0,00306
Ti	0 – 0,7	67	0,00743
V	0 – 0,3	47	0,00440

El **Rango (%)** viene expresado en tanto por ciento en masa. El **Error Estándar** se define en el texto.



La calidad de la regresión se mide, en este caso, con el **Error estándar** que deriva de la desviación estándar, de acuerdo con la expresión de la ecuación II.2.

$$e = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad \text{II.2}$$

En la ecuación **e** es el error estándar,  **$\sigma$**  la desviación estándar y **n** el número de muestras introducidas en la regresión.

#### II.1.1.2.3.- DETERMINADOR AUTOMÁTICO DE CARBONO Y AZUFRE.

Para el análisis de los contenidos en carbono y azufre de las muestras de acero empleadas se ha utilizado un analizador automático de la marca **LECO** modelo **CS-444**. Este equipo puede emplearse para la determinación de carbono y azufre contenidos en metales, minerales, etc.

**TABLA II.3. Especificaciones del analizador de C y S.**

Método de detección	Absorción en infrarrojo	
<b>Rango</b> (pesada de 1 g)	Bajo Carbono	0,00 - 0,5 %
	Alto Carbono	0,00 - 6,0 %
	Azufre	0,00 - 0,35 %
<b>Exactitud</b>	Absoluta	± 0,3 ppm
	Relativa	± 0,5 % C/S presente
<b>Tiempo de análisis</b>	40 s nominal	

El determinador **CS-444** lleva incorporados una balanza y un horno de inducción modelo **HF-400**. Para el control y la ejecución de todas las funciones del analizador lleva incorporado un ordenador, que incluye monitor, teclado, disco duro 20 MB, e impresora. Las especificaciones de este equipo se detallan en la Tabla II.3. Los análisis con este equipo se realizan siguiendo las instrucciones de la NDT 8009, 1.994.

### II.1.1.2.4.- DETERMINADOR AUTOMÁTICO DE NITRÓGENO Y OXÍGENO.

Para el análisis de los contenidos en nitrógeno y oxígeno de las muestras de aceros empleadas en este trabajo, se ha utilizado un analizador automático fabricado por **LECO** modelo **TC-436**. Este equipo puede emplearse, además de para la determinación de los contenidos de nitrógeno y oxígeno, para el análisis de los nitruros y óxidos contenidos en metales, minerales, cerámicas, etc.

El determinador **TC-436** lleva incorporados una balanza y un horno de electrodos modelo **EF-400**. Para el control y la ejecución de todas las funciones del analizador lleva incorporado un ordenador, que incluye monitor, teclado, disco duro 20 MB e impresora. Las especificaciones de este equipo se detallan en la Tabla II.3. Los análisis con este equipo se realizan siguiendo las instrucciones de la NDT 8011, 1.994.

**TABLA II.4. Especificaciones del analizador de N y O.**

Método de detección		Nitrógeno Oxígeno	Termoconductividad Absorción en IR
Rango (pesada de 1 g)		Bajo Nitrógeno Alto Nitrógeno Oxígeno	0,00001 - 0,5 % 0,001 - 0,5 % 0,00001 - 0,1 %
Exactitud	Absoluta	Bajo Nitrógeno Alto Nitrógeno Oxígeno	$\pm 0,00001$ % $\pm 0,0005$ % $\pm 0,0001$ %
	Relativa	Nitrógeno/Oxígeno	$\pm 1$ % N/O presente
Tiempo de análisis		N / O total Nitruros/Óxidos	40 s nominal 150 s nominal

### II.1.2.- DETERMINACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA Y SU COMPOSICIÓN QUÍMICA.

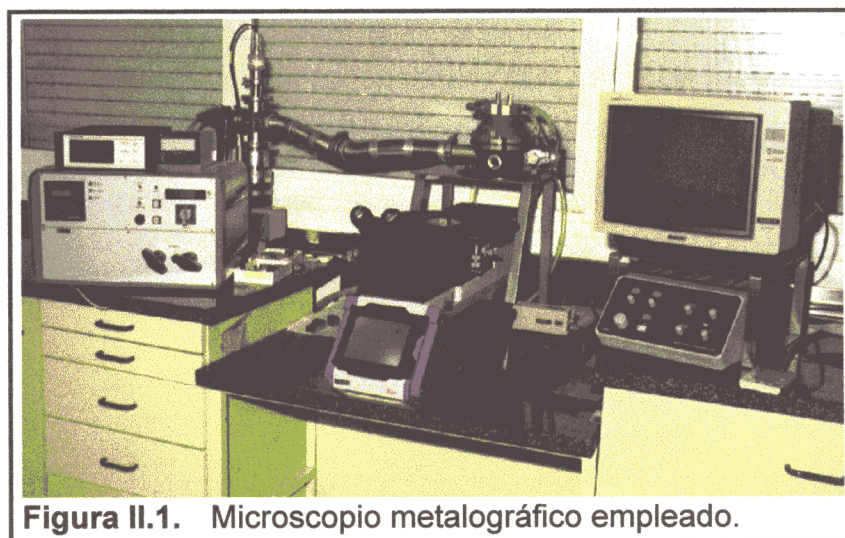
A continuación, se describen los equipamientos que forman parte de las técnicas de metalografía, óptica y electrónica, que se han utilizado en la caracterización estructural de los materiales empleados en este estudio. Los equipos de microscopía electrónica que se describen son los mismos

que han servido para construir el modelo analítico de regresión, que se expone en la presente Memoria.

#### II.1.2.1.- MICROSCOPIO METALGRÁFICO.

Las estructuras de los aceros se han observado en un microscopio metalográfico de la marca **REICHTER-JUNG** modelo **MeF-3**. Las micrografías ópticas se obtuvieron con el sistema fotográfico del mismo.

Este microscopio, Figura II.1, cuenta con dispositivos para trabajar con las técnicas de observación de *Campo claro*, *Campo oscuro*, *Contraste interdifereencial* y *Polarización*.



**Figura II.1.** Microscopio metalográfico empleado.

El equipo fotográfico incorporado en el microscopio consta de una cámara automática de 35 mm y un portaplacas de 4" x 5", el microscopio dispone de control automático de la cámara y del tiempo de exposición.

Las lentes objetivos que pueden emplearse para la observación son *Plan Fluor 2,5x/0,075*; *Plan Fluor 5x/0,1 EPI LWD*; *Plan Fluor 10x/0,2 EPI LWD 1K*; *Plan Fluor 20x/0,4 EPI LWD 1K*; *Plan Fluor 50x/0,8 EPI LWD 1K* y *Plan Fluor 100x/0,9 EPI LWD 1K*.

La observación puede realizarse directamente, a través de los oculares de gran campo WPK 10x, o bien a través del circuito cerrado de TV.

### II.1.2.2.- SEM Y MICROANÁLISIS.

En la investigación se han empleado dos sistemas de microscopía electrónica de barrido y microanálisis. El primero de ellos es un sistema clásico que se emplea para análisis rutinarios y permite obtener, en líneas generales, resultados muy fiables a un coste muy ventajoso.

El segundo sistema empleado incluye un microscopio electrónico de barrido con cátodo de efecto campo, lo que permite obtener una resolución muy alta a potenciales de aceleración extremadamente bajos. Este microscopio se ha combinado con un sistema de microanálisis que incluye un detector de rayos X de germanio con el que se obtiene una excelente resolución espectral una relación señal-ruido muy favorable, especialmente a potenciales de aceleración bajos.

#### II.1.2.2.1.- SISTEMA SEM-EDS-WDS CONVENCIONAL.

##### MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.

El microscopio SEM empleado es de la marca **HITACHI** modelo **S-570 Large Stage**.

La configuración de este SEM incluye dos detectores de electrones secundarios (uno en la cámara y otro sobre la lente objetivo). Para la obtención de imágenes de electrones retrodispersos se optó por un detector de electrones retrodispersos retráctil marca **ROBINSON**, modelo **RBH-570 ML**.

La fuente de electrones consiste en un filamento clásico de W en forma de V. El potencial de aceleración del haz de electrones puede fijarse entre **0,5 y 30 keV**. Pueden obtenerse unos aumentos en el rango de **20 a 100.000** con una distancia de trabajo, **WD**, de **35 mm**; o bien en el rango de **500 a 200.000** aumentos con **WD = -2 mm**, lo que implica que la muestra se sitúa *dentro* de la lente objetivo.

La resolución máxima que se alcanza es de **3,5 nm**, utilizando la imagen de electrones secundarios, a 25 keV y situando la muestra de calibración a una **WD = -2 mm**.

Para la obtención de micrografías cuenta con un monitor CRT de alta resolución para fotografía; el microscopio está equipado con cámaras MAMIYA 6 × 7 y POLAROID 545.

El sistema de vacío está compuesto por una bomba rotatoria y una bomba difusora de aceite.

El goniómetro portamuestras del SEM tiene motorizados los ejes X e Y (movimiento en el plano perpendicular al haz de electrones). La motorización es de la marca **KEVEX**.

### **SISTEMAS MICROANALÍTICOS.**

Los sistemas de microanálisis están controlados por el sistema microanalizador marca **KEVEX**, modelo **8005**, y está compuesto por un ordenador marca **DIGITAL** modelo **LSI 11/73**, que se encarga de la gestión y control de todo el sistema. El sistema de teclas de función predefinidas, Firmware de análisis, es de **KEVEX**, versión **5.13**. El detector de rayos X por dispersión de energías, fabricado por **KEVEX** modelo **3200-0212**, está equipado con ventana de Be de 8 µm de espesor; permite detectar *simultáneamente* cualquier elemento con número atómico mayor de 10 (es decir, a partir del sodio inclusive) con una resolución máxima mejor de **160 eV** para la línea  $K\alpha$  de **Mn**, a **5,90 keV**.

El sistema también cuenta con un detector WDS de la marca **MICROSPEC** modelo **2 A**. Este detector tiene cuatro cristales analizadores, de fluoruro de litio, LIF; pentaeritritol, PET; ftalato ácido de talio, TAP y octadecanoato de plomo, LOD. La resolución máxima que se puede obtener es de 2 eV, y permite detectar *secuencialmente* cualquier elemento con número atómico 5 ó superior (a partir del boro inclusive).

Para el control del detector de WDS y del goniómetro portamuestras del SEM, el equipo cuenta con el sistema de automatización marca **KEVEX**, modelo **SESAME** versión **4.9**.

Para la adquisición y análisis químico cuantitativo de los datos de EDS, el equipo cuenta con el programa **QUANTEX** versión **6.13**. Para la adquisición y análisis cuantitativo de los datos de EDS y WDS, simultáneamente, se emplea el programa **SESAME APPLICATIONS** versión **4.00**. Los programas de análisis cuantitativo están basados en los trabajos de Berger,

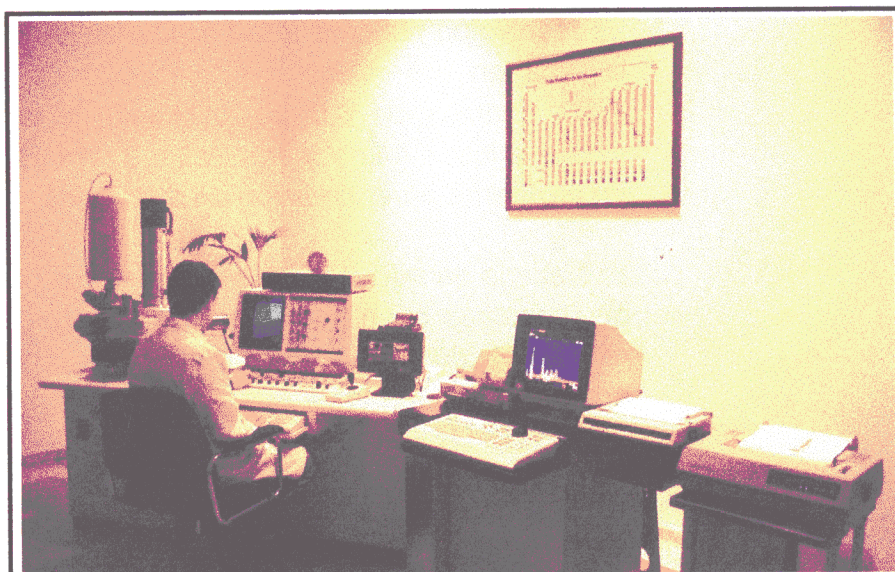
1.964; Bishop, 1.966; Colby, 1.968; Duncumb, 1.963; Heinrich, 1.966 y 1.967; Philibert, 1.963 y 1.968; Reed, 1.965; Yakowitz, 1.968 y Yakowitz y Heinrich, 1.968.

La adquisición digital de imágenes ópticas y electrónicas se realiza empleando el programa **ADVANCE IMAGING** versión **5.60**. A continuación para el análisis de dichas imágenes, incluyendo datos o imágenes de rayos X (EDS), puede emplearse el programa **PROGRAM AUTOMATED ANALYSIS** versión **2.3**.

Todos los programas citados son de **KEVEX**.

Las comunicaciones del sistema para envío de datos a un ordenador tipo PC se realizan a través del programa emulador **KERMIT**.

La Figura II.2 es una fotografía de este sistema en la que se pueden diferenciar los detectores de rayos X y los sistemas de control.



**Figura II.2.** Microscopio Electrónico de Barrido convencional, con microanálisis EDS y WDS, durante una sesión de trabajo.

## II.1.2.2.2.- SISTEMA FESEM-EDS (Ge).

### MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.

El microscopio FESEM empleado es de la marca **LEO** (antes ZEISS) modelo **982 Gemini**.

La configuración de este FESEM incluye dos detectores de electrones secundarios (uno en la cámara y otro sobre la lente objetivo). Para la obtención de imágenes de electrones retrodispersos se optó por un detector de electrones retrodispersos retráctil **K+E**, que permite formar imágenes de electrones a partir de 2 keV. El sistema también cuenta con una cámara de infrarrojos, que permite visualizar en un monitor los movimientos de la muestra en el interior de la cámara portamuestras.

El potencial de aceleración del haz de electrones puede fijarse entre **200 eV** y **30 keV**. Pueden obtenerse unos aumentos en el rango de **20 a 800.000** con una distancia de trabajo, **WD**, de **1 a 20 mm**.

La resolución máxima que se alcanza es de **1,2 nm**, utilizando la imagen de electrones secundarios, a 20 keV y con **WD = 6 mm**; y de **3,0 nm**, utilizando la imagen de electrones secundarios, a 1 keV y con **WD = 3 mm**. El sistema dispone de un programa para medición de distancias.

El sistema de adquisición, almacenamiento y tratamiento digital de imágenes cuenta con memoria digital de imágenes de alta resolución de 4 MB; almacenamiento digital de imágenes en disco fijo o unidades de disco externo de 1,44 MB (HD) y 230 MB (MO). Obtención de imágenes (almacenadas o en vivo) mediante vídeo–impresora y cámaras fotográficas POLAROID 545 y SINAR ROLLFILM 6 × 7; a través de un monitor CRT de alta resolución.

El sistema de vacío está compuesto por bombas turbomoleculares para el vacío previo y de trabajo en la cámara; y de una bomba iónica para mantener el vacío en la zona del cañón de electrones en el rango de  $10^{-9}$  hPa.

El goniómetro portamuestras del SEM tiene motorizados los ejes X, Y y R (movimiento en el plano perpendicular al haz de



electrones) y Z (distancia entre la muestra y la lente objetivo). La motorización es de **LEO**.

Otras componentes del sistema son: comunicación a red de ordenadores mediante Ethernet; control externo mediante comunicación RS-232; base para aislamiento de vibraciones transmitidas por el suelo de diseño adaptado.

### **SISTEMAS MICROANALÍTICOS.**

Los sistemas de microanálisis están controlados por el sistema microanalizador marca **OXFORD**, modelo **LINK ISIS L 200 K 17**, y está compuesto por un ordenador tipo PC marca **HEWLETT PACKARD** modelo **Vectra XU 5/90** (incluye Unidades de disco, Impresoras, Comunicación para red de ordenadores mediante Ethernet, ratón, etc.), que se encarga de la gestión y control de todo el sistema. El detector de rayos X por dispersión de energías, fabricado por **OXFORD** modelo **LINK GEM 6901**, está equipado con un cristal de Germanio ( $10\text{ mm}^2$  de área activa) y una ventana ultradelgada, **ATW2**, fabricada con un polímero plástico de  $0,4\text{ }\mu\text{m}$  de espesor; permite detectar *simultáneamente* cualquier elemento con número atómico mayor de 4 (es decir, a partir del boro inclusive) con una resolución máxima mejor de **115 eV** para la línea  $K\alpha$  de **Mn**, a **5,90 keV** y mejor de **65 eV** para la línea  $K\alpha$  de **F**, a **677 eV**.

Para la adquisición y análisis químico cuantitativo de los datos de EDS, el equipo cuenta con los programas **SEMQUNT**, **PB-QUANT**, **QUANTMATCH**. El programa de procesamiento de los espectros y eliminación de los picos de escape se basa en los trabajos de Kitazawa, 1.983; Reed, 1.973; Statham, 1.976 y 1.977. El programa de cuantificación **ZAF** se desarrolló a partir de Duncumb, 1.968 y 1.969; Heinrich, 1.967; Philibert, 1.963; Reed, 1.965 y Yakowitz, 1.973.

La adquisición, tratamiento y análisis digital de imágenes electrónicas o de rayos X (EDS) se realiza empleando los programas **AUTOBEAM**, **SPEEDMAP**, **IMQUANT**, **IMQUANT/X**, **CAMEO** y **QUANTMAP**. El empleo de los programas **AUTOCOLUMN**, **AUTOSTAGE** y **BEAMTRACK**, en combinación con los anteriores, permite el control de las funciones del microscopio.





**Figura II.3.** Microscopio Electrónico de Barrido, con cátodo de Efecto Campo, y microanálisis EDS (con cristal detector de Ge), durante una sesión de trabajo.

Todos los programas citados son de **OXFORD** y trabajan en entorno **WINDOWS**.

Los resultados de los análisis son directamente copiados al programa **EXCEL** de Microsoft.

La Figura II.3 es una fotografía del sistema formado por el microscopio electrónico de barrido con cátodo de efecto campo y el detector EDS con cristal de germanio durante una sesión de trabajo.

#### **II.1.2.2.3.- SISTEMAS INFORMÁTICOS.**

El tratamiento estadístico de los datos obtenidos se realizó en un ordenador tipo PC compatible, marca **TANDON** modelo **MCS 386sx/25** que incluye Disco duro de 120 MB y disquetera de 3,5", 1,44 MB; Tarjeta gráfica VGA y monitor color. Los programas necesarios que se han empleado para este trabajo son el sistema operativo **MS-DOS** versión **5.0** o superior; el paquete de alta estadística **SPSSPC-Plus** versión **4.0.1**; y el programa de comunicaciones **DOS KERMIT**, para transmisión de datos con el equipo de microanálisis de KEVEX.

El paquete de análisis estadístico **SPSS/PC+** está organizado en diferentes módulos (interconectados entre sí) que permiten preparar datos para su análisis, describir estadísticamente los

datos, comprobar las hipótesis planteadas y, finalmente, examinar las relaciones encontradas.

El módulo de estadística, el más empleado en este estudio, permite realizar análisis empleando la  $t$  de Student, análisis de varianza mono y multivariantes, análisis de correlación y de regresión, análisis factorial, análisis de clústers (empleando dos diferentes algoritmos), estadísticas no paramétricas y análisis de fiabilidad.

### **II.1.3.- EQUIPOS DE PREPARACIÓN DE MATERIALES.**

A continuación se indican algunos equipamientos accesorios que sirven de apoyo a la investigación desarrollada.

#### **II.1.3.1.- HORNO DE FUSIÓN.**

Se ha empleado un horno de inducción de la marca **PFEIFFER-BALZERS** modelo **VSG030**. Se emplea para la fusión y colada, en vacío y atmósfera protectora de argón, de lingotes de hasta 40 kg de masa de la aleación diseñada. Las materias primas empleadas suelen ser metales puros, ferroaleaciones, chatarra, etc., en función de los resultados a obtener.

Estas materias primas, y los procedimientos de fusión y colada empleados en este horno, permiten la producción de lingotes de aceros, y otras aleaciones, de gran pureza inclusionaria y homogeneidad tanto en la estructura como en la composición química.

#### **II.1.3.2.- EQUIPOS DE APOYO.**

Además de los ya citados se han empleado equipos y reactivos para el forjado, laminado, tratamiento térmico, corte, lijado, pulido y revelado de estructuras de muestras de aceros. También se han empleado otros equipos para la preparación de las muestras que se emplean en la determinación de la composición química de aleaciones metálicas.

## **II.2.- TÉCNICAS EXPERIMENTALES.**

### **II.2.1.- FABRICACIÓN DE CHAPAS DE MATERIALES NO COMERCIALES.**

Las chapas de aceros y otras aleaciones de base hierro que se incluyen en el estudio y cuya composición química no se ajusta a la de aleaciones comerciales se prepararon a partir de lingotes de 40 kg de la aleación definida empleando el horno de fusión descrito en el apartado II.1.3.1. A continuación, se cortaron piezas de 70 mm de altura que fueron tratadas, según el tipo de aleación, para obtener una estructura homogénea tras la forja y recocido posterior. Finalmente, se laminaron en frío, se recocieron y decaparon con objeto de obtener una microestructura homogénea y un estado equivalente al de los productos comerciales. Los procedimientos específicos que se aplicaron en cada caso fueron objeto de diferentes estudios previos con muestras de material y partiendo de la experiencia acumulada por el grupo de investigación en la fabricación de estos aceros especiales y otras aleaciones de nuevo diseño (Sánchez, 1.993 y 1.997; Botella, 1.996).

### **II.2.2.- PROCEDIMIENTO PARA LA CERTIFICACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ACEROS PARA SU EMPLEO COMO PATRONES SECUNDARIOS.**

La composición química de los aceros que se emplean como patrones secundarios se calculó siguiendo el método de *Certificación de Patrones Secundarios* que comprende las siguientes etapas (Guerrero, 1.995):

- a. Medida de monitor cada 8 horas (3 turnos/día).
- b. Análisis de patrones internacionales como control de los equipos, según la norma interna NDT 8013, "Procedimiento para la verificación y exactitud en los equipos de análisis" (1.994).
- c. Análisis de las muestras a certificar, los análisis son realizados bajo distintas monitorizaciones, en diferentes días y Turnos de Trabajo, según las normas internas NDT 8006, "Empleo del espectrómetro de FRX Philips modelo PW1600/10" (1.995); NDT 8007, "Empleo del espectrómetro de emisión en vacío ARL modelo 3460" (1.994); NDT 8009, "Empleo del analizador automático de carbono y azufre LECO

modelo CS-444" (1.994); NDT 8011, "Empleo del analizador automático de oxígeno y nitrógeno LECO modelo TC-436" (1.994).

Para la certificación de los patrones secundarios se utilizaron los siguientes equipos, de acuerdo con la norma NDT 8012, "Métodos de análisis de muestras en el Laboratorio de Acería" (1.995):

- 1) Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X Multicanal Simultáneo PHILIPS PW1600/10, descrito en el apartado II.1.1.2.1.

Las condiciones de trabajo empleadas fueron:

Potencial de aceleración en el tubo de rayos X:	50 kV.
Intensidad de corriente:	50 mA.

Con este equipo se determinaron **Si, P, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Nb, Mo y Sn**.

- 2) Espectrómetro de emisión en vacío ARL modelo 3460, descrito en el apartado II.1.1.2.2.

Con este equipo se determinaron **Si, P, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Sn, y, especialmente, B, Al, V, As y Pb**.

- 3) Analizador automático de carbono y azufre LECO CS-444, descrito en el apartado II.1.1.2.3.

Con este equipo se determinaron **Carbono y Azufre**.

- 4) Analizador automático de nitrógeno y oxígeno así como de nitruros y óxidos contenidos en metales, LECO TC-436, descrito en el apartado II.1.1.2.4.

- 5) Adicionalmente, se han utilizado otros equipos convencionales para el corte, lijado y mecanizado de las muestras de aceros.

- 6) Los resultados reflejados en la presente Memoria son la media de un mínimo de 15 análisis efectuados por turnos (analistas) distintos en días sucesivos; de esta forma, se obtiene un valor promedio que, razonablemente, no depende del analista ni de otras variables temporales que puedan afectar a un análisis individual.

- 7) Adicionalmente, se realizaron análisis por vía húmeda, con los equipos y procedimientos descritos en la sección II.1.1.1 de los materiales no comerciales fabricados especialmente para esta investigación. Estos análisis por vía húmeda se emplean como

contraste de la fiabilidad de los análisis realizados en fase sólida, descritos anteriormente.

El **Hierro** es un elemento cuya concentración se calcula mediante SEM-EDS a la vez que se calculan las de los otros elementos. Sin embargo, este es un dato analítico en FRX en las condiciones empleadas ya que se dispone de un equipo de análisis simultáneo en el que no se han instalado un canal para el análisis de hierro ya que *en los análisis de aceros* (a los que se dedica el equipo) *no se considera necesario el análisis de hierro*, que forma la matriz de la aleación. Lo mismo ocurre con el resto de las técnicas analíticas con las que se ha caracterizado la composición química.

El valor de la concentración de Fe (que no se obtiene en el análisis mediante FRX), se ha calculado por diferencia (balance hasta 100 %) en todos los casos, asumiendo el pequeño error que puede producirse de esta manera.

### **II.2.3.- PROCEDIMIENTO PARA EL ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA DE LOS ACEROS SELECCIONADOS PARA SU EMPLEO COMO PATRONES DE MICROANÁLISIS.**

Para analizar la microestructura de los materiales seleccionados se prepararon muestras metalográficas de cada uno de ellos y se observaron, de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- a.- Preparación de una sección transversal en una muestra de acero hasta la obtención de un acabado superficial de pulido especular con pasta de diamante, según la norma ASTM E 3-95.
- b.- Revelado de la estructura de la sección de cada acero con el reactivo adecuado en cada caso:
  - b.1.- Aceros que presentan estructuras ferríticas o martensíticas (por ejemplo los tipos AISI 410, AISI 430 o ACX P03/97): La superficie cuya estructura se pretende revelar se mantiene sumergida en el reactivo de Vilella durante 45 a 60 segundos.

El reactivo de Vilella se prepara disolviendo 1 g de ácido pícrico en 100 ml de etanol; a continuación, se añaden 10 ml de ácido clorhídrico.

**b.2.-** Acero tipo BCS 290/2: La sección de este acero se revela con el reactivo de Vilella, descrito en el apartado anterior, seguido de tratamiento con ácido clorhídrico al 5 % en agua destilada para limpiar la superficie.

**b.3.-** Aceros correspondientes a los tipos BAS 452/1, BAS 409/1, ACX P01/97 y ACX P02/97: La superficie cuya estructura se pretende revelar se mantiene sumergida en el reactivo de Nital durante 5 a 10 segundos.

El reactivo de Nital consiste en una solución al 3 % de ácido nítrico en etanol.

**b.4.-** Aceros que presentan estructura austenítica (por ejemplo los tipos AISI 304, AISI 310, CU 3, ACX P10/97 o ACX P11/97): En este caso la estructura se revela mediante un ataque electrolítico en una solución de ácido oxálico al 10 % en agua destilada, aplicando un potencial de 6 voltios durante 60 segundos.

**b.5.-** Aceros que presentan estructura austenítica que son especialmente resistentes al revelado con ácido oxálico (los tipos ACX P08/97, ACX P12/97, ACX P13/97 y ACX P14/97): En estos aceros la estructura se revela frotando la superficie previamente pulida con un algodón empapado en una solución compuesta de 10 ml de ácido nítrico, 20 ml de ácido fluorhídrico y 30 ml de glicerina.

**c.-** Para la observación de la estructura revelada se empleó un microscopio metalográfico REICHTER-JUNG. MeF-3, descrito en el apartado II.1.2.1.

**d.-** El contenido en inclusiones de cada material se midió de acuerdo con las normas ASTM E 3-95, ASTM E 7-95, ASTM E 45-95 y JIS G0555.

**e.-** El tamaño de grano de los materiales empleados se midió de acuerdo con las instrucciones de la NDT 1010 (1.994).

**f.-** Adicionalmente se han empleado equipos y reactivos convencionales para el corte, lijado, pulido y revelado de estructuras de muestras de aceros.

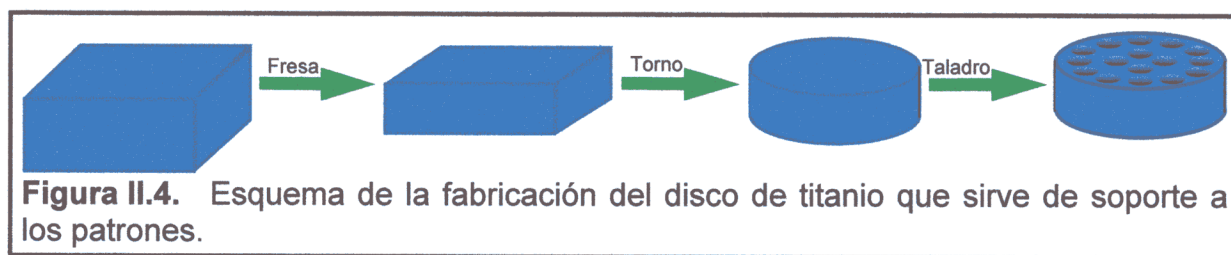
Los resultados de las observaciones, junto con las micrografías representativas y otros datos adicionales se presentan en el apartado IV.3

(resultados de los materiales del conjunto de aceros comerciales) y en el apartado VII.1.3 (resultados del segundo conjunto de materiales).

#### II.2.4.- PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DEL DISCO DE PATRONES.

##### II.2.4.1.- FABRICACIÓN DE UN DISCO COMO SOPORTE DEL CONJUNTO DE PATRONES.

El disco que se emplea como soporte del conjunto de patrones se ha preparado a partir de una chapa de titanio con una pureza del 99 %, siguiendo el esquema de la Figura IV.11. Su fabricación se ha realizado según el plano de la figura citada con máquinas y herramientas habituales en un taller mecánico, de acuerdo con el esquema de la Figura II.4.



**Figura II.4.** Esquema de la fabricación del disco de titanio que sirve de soporte a los patrones.

##### II.2.4.2.- ENSAMBLAJE DEL CONJUNTO DE PATRONES EN EL DISCO.

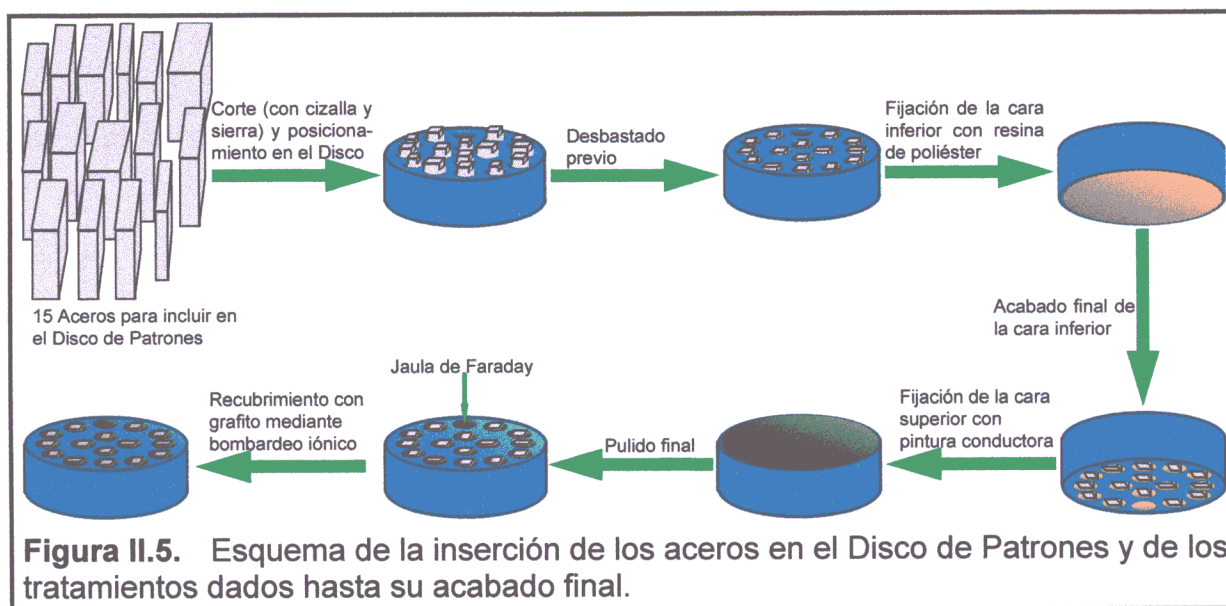
###### II.2.4.2.1.- FIJADO DE LAS PIEZAS DE ACERO.

Las piezas de acero que se emplean como patrones fueron mecanizadas (en un torno) hasta un tamaño menor de 3 mm de ancho y 9 mm de alto. Cada uno de estos trozos ha sido incluido en su posición correspondiente. Los trozos de acero han sido fijados por la parte inferior del disco con una resina de poliéster. Por la cara superior, se han añadido unas gotas de pintura adhesiva conductora de grafito, ver el esquema de la Figura II.5.

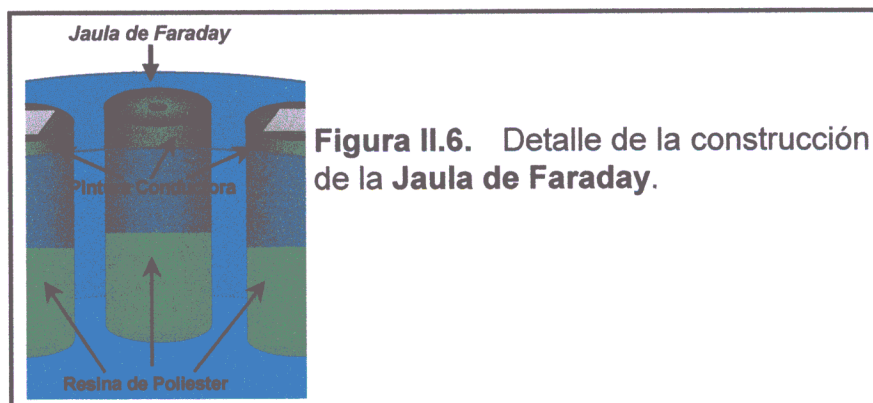


### II.2.4.2.- CONSTRUCCIÓN DE LA JAULA DE FARADAY.

La **Jaula de Faraday** (el dispositivo que permite la medida de la intensidad de corriente que incide sobre los patrones, o la muestra, en cualquier momento) se ha fabricado cerrando uno de los agujeros de 3 mm del disco por el lado inferior. A continuación se han recubierto las paredes interiores de grafito, de esa forma toda la radiación incidente será retenida y medida como intensidad de corriente eléctrica, en la Figura II.6 se observa el detalle de su construcción. Esta **Jaula de Faraday** se conecta a un dispositivo exterior de medida de intensidad de corriente con que cuenta el microscopio SEM.



**Figura II.5.** Esquema de la inserción de los aceros en el Disco de Patrones y de los tratamientos dados hasta su acabado final.



**Figura II.6.** Detalle de la construcción de la Jaula de Faraday.

### II.2.4.3.- ACABADO FINAL DEL DISCO DE PATRONES.

En este estado, el **Disco de Patrones** se ha pulido con pasta de diamante hasta conseguir un acabado especular. Finalmente, el



conjunto ha sido recubierto (en un evaporador al vacío) con una película de carbono de 5,0 nm (aproximadamente) que, por una parte, mejora la conductividad superficial, y por otra impide la oxidación de la superficie de aquellas aleaciones más sensibles a la corrosión (Figura II.5).

#### **II.2.5.- ADQUISICIÓN DE INTENSIDADES NETAS DE UNA MUESTRA.**

Para la adquisición de las intensidades netas de rayos X de cada tipo de material se emplean los microscopios SEM con sistemas de microanálisis EDS descritos en el apartado II.1.2.2.

En este procedimiento se siguieron las indicaciones descritas en la guía ASTM E 1508-93a.

El procedimiento a seguir para obtener las intensidades netas de un material es el descrito en los apartados II.2.5.1 a II.2.5.6.

##### **II.2.5.1.- INTRODUCCIÓN DE LA MUESTRA A ANALIZAR.**

Introducción de la muestra en el interior de la cámara portamuestras del SEM o FESEM (ya sea la muestra problema o el Disco de Patrones cuando se está calibrando el sistema). Este aspecto es dependiente del sistema de microanálisis que se esté empleando, por ejemplo, si se trata de un sistema con precámara, se empleará la misma, por el ahorro de tiempo y la seguridad para los sistemas de vacío que ello supone. En cualquier caso, lo más conveniente es emplear el manual de usuario del equipo que se esté utilizando (HITACHI, 1.987, y LEO, 1.997, en el caso de los trabajos descritos en la presente Memoria).

##### **II.2.5.2.- FIJACIÓN DE LAS CONDICIONES GENERALES DE TRABAJO.**

El procedimiento habitual para obtener las condiciones de trabajo prefijadas incluye las etapas de:

a.- Obtención de imagen,

- b.- fijación de la posición de la muestra y
- c.- fijación de las condiciones de análisis (potencial de aceleración, distancia de trabajo, etc.) en el SEM.

#### **II.2.5.3.- CONDICIONES ELECTRÓNICAS DEL SISTEMA DE ANÁLISIS.**

Igual que en el ajuste de los parámetros de trabajo en el SEM, se fijan las condiciones electrónicas del analizador en los valores deseados; como en el caso anterior, para fijar estos parámetros se siguen las instrucciones del fabricante, (en este estudio, las indicaciones descritas en KEVEX Corp, 1.986 y en Oxford, 1.993).

#### **II.2.5.4.- ADQUISICIÓN DE ESPECTROS DE EMISIÓN DE LA MUESTRA.**

Con objeto de obtener información suficiente de los elementos que componen la muestra, debe llevarse a cabo la adquisición de rayos X de la misma.

Cuando se están analizando aceros con una técnica macroscópica análoga, como puede ser la fluorescencia de rayos X, ya citada, es habitual tener intensidades (expresada en números de cuentas en el tiempo total de análisis, unos 30 s) del orden de algunos miles para los elementos minoritarios (como silicio, molibdeno, etc.) y de decenas de miles para los mayoritarios (cromo, níquel).

En el microanálisis EDS, el espectro neto (una vez eliminados picos de escape y ruido de fondo) generalmente no supera las 10.000 cuentas en un tiempo de 100 ó 200 s (para la suma de todos los elementos presentes), cuando se emplea un SEM y un detector convencionales, y eso en condiciones que ofrezcan una alta intensidad, lo que suele ser opuesto a la sensibilidad. Por esta razón, con objeto de tener una mejor estadística, ya que no se puede tener una mayor intensidad de la señal, se recurre habitualmente a realizar numerosos análisis sobre la misma zona para poder promediar los resultados.

Durante la adquisición, en un sistema SEM-EDS, de cada uno de los espectros individuales que se van a promediar hay que tener en cuenta que cuando incide el haz de electrones sobre la muestra, los

rayos X que se recogen en el detector se han generado en un volumen bajo la superficie observable (más o menos con forma de esfera, o de pera) cuyo punto de contacto con la superficie coincide con el punto de incidencia del haz. Si en ese volumen los electrones se encuentran con una heterogeneidad (una inclusión no metálica, por ejemplo) se excitarán rayos X de esa sustancia diferente que serán recogidos por el detector como provenientes del punto de interés.

Es necesario estimar una “distancia de seguridad” que permita tener una cierta tranquilidad de que el análisis que se realiza es representativo de lo que se observa y se pretende realizar.

Actualmente no hay una expresión única, de aceptación general, que relacione todas las variables implicadas (energía del haz de electrones; naturaleza de la muestra, composición química y densidad; geometría, ángulo de incidencia de los electrones, posición relativa respecto al detector, distancia recorrida por los electrones y por los rayos X; etc.).

Las expresiones más empleadas de forma general son la de Kanaya–Okayama y la de Anderson–Hasler. La primera (Kanaya, 1.972) da de forma aproximada el diámetro de la esfera envolvente del volumen de interacción del haz de electrones, es decir, la máxima distancia a la cual los electrones del haz pueden provocar fenómenos de interacción en la muestra. La segunda (Anderson, 1.966) ofrece una medida de la zona en la que la producción de rayos X es más densa. El rango de Kanaya–Okayama da un valor de 1,61  $\mu\text{m}$  para el volumen de interacción de un haz de electrones de 20 keV en el acero, y el de Anderson–Hasler predice que la mayoría de los rayos X de Si en el acero se producen a una profundidad que alcanza hasta 1,24  $\mu\text{m}$ , cuando se analiza a 20 keV.

Es decir, es posible que un electrón llegue a una distancia de, aproximadamente, 1,5  $\mu\text{m}$  con energía suficiente para generar rayos X. Si a esa distancia se encuentra una inclusión o una fase diferente, puede generar rayos X que se suman a la emisión de la zona que se está analizando.

Puede fijarse una “distancia de seguridad” para minimizar la probabilidad de que eso ocurra. Esa “distancia de seguridad” puede fijarse en 2  $\mu\text{m}$  (una distancia superior al rango de Kanaya–Okayama) para evitar que la radiación que pueda ser producida por una partícula ajena al análisis pueda interferir, con las medidas que se están realizando, al dispersarse el haz de electrones en el interior del material. La cifra de 2  $\mu\text{m}$  es el redondeo por exceso del rango

de Kanaya–Okayama, que es el mayor de los rangos calculados para el desplazamiento de los electrones en la muestra.

El procedimiento de trabajo seguido contempla la adquisición de una serie de 20 espectros del material de interés (uno de los aceros presentes en el Disco de Patrones), teniendo en cuenta que cada uno de ellos debe encontrarse al menos a 2  $\mu\text{m}$  de cualquier partícula extraña que se observe. El "intervalo de confianza" de 2  $\mu\text{m}$  impuesto, es una cuestión de garantía sobre la medida que se va a realizar.

#### **II.2.5.5.- TRATAMIENTO DE ESPECTROS PARA LA OBTENCIÓN DE INTENSIDADES NETAS.**

Es necesario realizar un tratamiento de cada uno de los 20 espectros "brutos" adquiridos para extraer las intensidades netas de cada uno de los elementos del estudio en cada uno de los espectros; los pasos que hay que llevar a cabo son:

- a.- *Eliminar los picos de escape* debido al detector. En los análisis realizados en el sistema FESEM–EDS (Ge) no es necesario ya que en las condiciones de análisis seleccionadas no se produce la formación de picos de escape de germanio.
- b.- *Eliminar el ruido de fondo*: es necesario calcular el efecto de la radiación de frenado, Background, teniendo en cuenta las condiciones de adquisición, y seguidamente se elimina dicha radiación de frenado.
- c.- *Obtener las intensidades netas de cada uno de los elementos presentes en el espectro*: a partir del "espectro neto", se extrajeron las intensidades netas de cada elemento. Para calcular de una forma más correcta la intensidad de cada elemento, además del ajuste gaussiano (ya que se asume que la forma de la línea de emisión es idealmente una gaussiana) es necesario comparar la forma del pico con patrones de elementos puros, adquiridos en las mismas condiciones. Así, se corrigen las desviaciones de la gaussiana teórica con las "irregularidades" en la forma provocadas sistemáticamente por el sistema de medida, y que varían de un detector a otro.

La obtención de las intensidades netas a partir del "espectro neto" se lleva a cabo mediante el procedimiento llamado **deconvolución**. Durante la misma se realiza un ajuste de

mínimos cuadrados entre el espectro real, y uno teórico formado a partir de la lista de elementos, de una región de análisis alrededor del canal en el que se encuentra la línea de análisis, y de la resolución del detector. Finalmente, para ajustar aún mejor la intensidad neta de cada elemento, el programa compara (cuando se le solicita) la forma de la señal obtenida con la forma de la señal real que se obtiene a partir de un elemento puro, o al menos sobre el que no hay ningún tipo de interferencia espectral.

Como la resolución depende en gran medida de las variables electrónicas que es necesario optimizar, durante el procedimiento de optimización se parte del valor suministrado por el fabricante (155 eV en el KEVEX; ó 115 eV en el detector OXFORD), y luego se calculará la resolución en las condiciones definitivas de análisis. La región de análisis que se considera para buscar la intensidad máxima alrededor del teórico, es de 8 canales a izquierda y derecha ( $\pm 80$  eV). La región de interés que se considera para integrar la señal es suficientemente grande para incluir completamente al pico que se observa.

El procedimiento de ajuste por mínimos cuadrados continuará hasta que la diferencia entre el espectro real y el calculado tenga una desviación menor de 0,500.

Estos procedimientos se realizan empleando los programas de análisis específicos de cada equipo de microanálisis (apartados II.1.2.2.1 y II.1.2.2.2).

#### **II.2.5.6.- ESTADÍSTICA DE DEPURACIÓN DE DATOS.**

El procedimiento de trabajo utilizado sigue las siguientes etapas:

- a.- Obtención de la media y la desviación estándar de los valores obtenidos para cada uno de los elementos.
- b.- Eliminación de aquellos que se apartan más de dos veces la desviación estándar.
- c.- Con los valores restantes se obtiene un nuevo valor promedio y una nueva desviación.

Estos cálculos se realizaron con los programas y equipos informáticos citados en II.1.2.2.3.

En este caso se pretende comparar la dispersión de varios conjuntos de valores cuyo valor promedio es de diferente orden de magnitud. Por tanto, en vez de emplear simplemente la desviación estándar, es conveniente utilizar una magnitud derivada de la anterior que sea independiente del valor del promedio, es decir, no es una medida de la incertidumbre del promedio obtenido, sino de la medida en sí misma (Avilés, 1.995). Es la *desviación estándar relativa*, que se puede expresar aritméticamente con la ecuación II.3.

$$s(\%) = 100 * \frac{s}{\bar{x}} \quad \text{II.3}$$

En esta ecuación,  $s(\%)$  es la desviación estándar relativa de la medida,  $s$  la desviación estándar del conjunto de datos, y  $\bar{x}$  es su promedio.

#### **II.2.6.- CALIBRACIÓN DEL SISTEMA SEM-EDS PARA EL MICROANÁLISIS CUANTITATIVO.**

Para llevar a cabo la "Calibración de un sistema para el Microanálisis Cuantitativo", es necesario disponer de un conjunto de materiales garantizados para su empleo como patrones de microanálisis. Estos materiales deben cumplir las condiciones de que su composición química sea conocida y homogénea (para extrapolar a partir del dato macroscópico la homogeneidad de la pequeña fracción empleada en esta técnica) y que su estructura sea conocida correctamente; en caso de observar variaciones en la composición química "microanalizada" este conocimiento será necesario para explicar correctamente las observaciones. Además, es conveniente que junto con los patrones esté disponible una Jaula de Faraday que pueda servir de referencia para conocer la emisión del haz de electrones. Es necesario también que todas las medidas se lleven a cabo en el período en el que la emisión de electrones es estable.

Finalmente, se requiere conocer las condiciones en las cuales el sistema SEM-EDS que se va a emplear ofrece los mejores resultados en cuanto a reproducibilidad, fiabilidad y ahorro de tiempo. Para ello, es necesario haber completado el procedimiento descrito en esta Memoria en el capítulo V, o bien uno similar que conduzca a los resultados deseados.

La técnica de calibración que se describe a continuación corresponde a la llevada a cabo durante la elaboración de la presente Tesis Doctoral. Se partió del denominado Disco de Patrones, cuya fabricación se especifica

en el capítulo IV. Los equipos SEM-EDS y FESEM-EDS empleados son los descritos en el apartado II.1.2.2. La optimización de las condiciones de análisis se describe en el capítulo V, en la presente Memoria.

#### **II.2.6.1.- CREACIÓN DE LA BASE DE DATOS DE TRABAJO.**

De cara a correlacionar las intensidades de cada uno de los elementos a analizar con sus concentraciones, es necesario comenzar construyendo una base de datos donde se incluyan, para cada uno de los patrones, las intensidades que se miden para cada uno de los elementos junto con las concentraciones a las que corresponden.

##### **II.2.6.1.1. OBTENCIÓN DE INTENSIDADES NETAS DE LOS PATRONES DE ACERO.**

El procedimiento consiste en la aplicación de los apartados II.2.5.1 a II.2.5.5 a cada uno de los materiales incluidos en el Disco de Patrones.

Las condiciones de trabajo a las que se hace referencia en los apartados II.2.5.2 y II.2.5.3 son las que se obtienen como conclusión en el capítulo V.

Los datos de intensidades de cada uno de los patrones serán depurados de acuerdo con los criterios expuestos en el apartado II.2.5.6.

##### **II.2.6.1.2. CONSTRUCCIÓN DEL FICHERO DE LA BASE DE DATOS.**

Partiendo de los 15 patrones contenidos en el Disco, el fichero de datos tendrá un máximo de 300 filas (20 para cada uno de los patrones), más una de títulos. En el caso de contar con un número de patrones diferente, esto afectará al número de filas del fichero, por ejemplo, si se cuenta con 17 patrones, el número de filas de datos puede alcanzar un máximo de 340.

El fichero debe tener 15 columnas correspondientes a las intensidades y concentraciones de los 7 elementos medidos más la columna donde se identifique al patrón de que se trate.

Considerando que se parte de un conjunto 15 patrones, la base de datos tendrá un total de 4.500 entradas (es decir, excluyendo la fila de títulos, 15 columnas por 300 filas); si se partiera de 17 patrones, la base de datos contaría con un total de 5.100 entradas (15 columnas por 340 filas, excluida la fila de títulos), sin embargo, no todas las entradas posibles han de estar ocupadas. Tal como se especifica en el apartado II.2.5.6, se eliminarán los datos que se aparten más de dos veces la desviación estándar del conjunto de datos considerado.

El análisis de los resultados lleva a la conclusión de que, generalmente, cuando un dato de un elemento es rechazado, de acuerdo con el criterio anterior, hay otros elementos en el espectro que se encuentran próximos al valor de rechazo; en la mayoría de los casos es posible identificar los elementos afectados como pertenecientes a algún tipo de inclusión o precipitado presente en el acero. Es posible, por tanto, determinar que el espectro se encuentra "contaminado", y su eliminación resulta necesaria.

De esta forma, el número total de datos para cada uno de los patrones puede ser diferente, de acuerdo con su variabilidad. Por ejemplo, es razonable pensar que aquellos patrones en los que se ha identificado un gran número de precipitados de carburos, presenten una dispersión mayor en elementos como el cromo y, además, puedan presentar más puntos que cumplen el criterio de rechazo. Del mismo modo, algún material con un contenido especialmente alto en algún elemento que forme inclusiones, como por ejemplo azufre, puede tener el mismo tipo de problemas (aparte de la fuerte interferencia que puede suponer el azufre sobre la determinación de molibdeno), este elemento forma sulfuros de manganeso, que distorsionará los resultados de cromo y hierro (a la baja) y manganeso (al alza).

En estos casos, es razonable rechazar los espectros que tengan algún valor que se salga de los criterios de depuración de datos, según el apartado II.2.5.6. Por tanto, se eliminan de la base de datos todas las filas que contengan algún valor fuera del intervalo de confianza de su grupo, es decir, para el cálculo sólo se tomarán los datos de intensidades de los espectros en los cuales todos los elementos sean "aceptables".





### **III. AJUSTE DE DATOS Y TRATAMIENTO ESTADÍSTICO**



### **III.- AJUSTE DE DATOS Y TRATAMIENTO ESTADÍSTICO.**

Aunque Lord Rutherford opinaba que "SI TU EXPERIMENTO NECESITA DE LA ESTADÍSTICA DEBERÍAS HABERLO HECHO MEJOR", actualmente la Estadística se ha convertido en una herramienta indispensable en la Ciencia y la Técnica. Por tanto, es necesario definir y conocer correctamente los conceptos estadísticos que se emplean para interpretar adecuadamente los resultados que se obtienen y, de esta forma, extraer las conclusiones acertadas.

En 1.987, un artículo publicado por Ramsey sobre la calidad de los resultados analíticos comenzaba con la sentencia "*All analytical results are wrong, it is just a question of by how much*" (todos los resultados analíticos son erróneos, sólo es una cuestión de en qué cantidad); los autores señalaban la importancia de probar la corrección de los resultados ofrecidos y determinar los intervalos de confianza, antes de eso, todos los resultados deben considerarse incorrectos. Se puede establecer que la estadística será la herramienta para calcular tanto la diferencia entre el valor medido y el considerado real (o de referencia) como la dispersión entre los resultados analíticos.

Según una definición muy extendida (Avilés, 1.995), la estadística es la ciencia que tiene por objeto el estudio cuantitativo de un colectivo, es decir, la ciencia que estudia métodos matemáticos (cálculo de probabilidades y análisis matemático, sobre todo cálculo infinitesimal) para:

- a) Elaborar y analizar estadísticas (entendiendo como tal a los gráficos, cuadros o tablas que informan, mediante datos numéricos, acerca de un fenómeno).
- b) Sacar conclusiones acerca de un cierto fenómeno, teniendo solamente un conocimiento parcial del mismo.

En algunos trabajos previos (Kárasón, 1.993 y Guðmundsson, 1.994), se ha estudiado sistemática y rigurosamente la calidad de los resultados de los análisis obtenidos realizados con SEM-EDS y se han realizado estudios sobre el nivel de incertidumbre que implica el uso de los programas cuantitativos genéricos en el análisis de aleaciones complejas como los aceros, llegando a la conclusión de que es necesario un nuevo procedimiento que permita una mejora en el "afino" de los resultados. Como ya se ha definido en ocasiones anteriores en este documento, este trabajo se enmarca en esa línea de investigación.

Se van a emplear fundamentalmente los conceptos de "varianza" (que se define como la relación entre el sumatorio de los residuales, diferencia entre un valor medido y el estimado para esa posición, y el número de grados de libertad) y

“desviación estándar” (la raíz cuadrada de la varianza), que se estudian detenidamente en el apartado III.2.

Esos conceptos funcionan bien, aunque rigurosamente (desde el punto de vista matemático y estadístico) no serían aplicables, ya que la distribución que se estudia es “no lineal” (se emplean expresiones de  $I^3$ ), aunque sí son aceptables ya que la representación de la “curva” obtenida es una línea recta.

La emisión de rayos X producto de la excitación de la muestra con un haz de electrones es un proceso complejo, regido por unas leyes físicas esbozadas en el apartado I.4. El espectro de emisión obtenido es procesado para obtener las intensidades netas, un número que se pretende que sea igual al número de rayos X individuales de cada uno de los elementos presentes en la muestra, que han llegado al detector durante el tiempo de adquisición.

En realidad, la propia naturaleza de la emisión de rayos X, por una parte, y el procesado del espectro necesario para obtener estas intensidades netas, por otra, otorgan a este resultado (la intensidad neta de un determinado elemento) un factor de variabilidad estadística aleatoria que hace necesaria la ejecución de sucesivos análisis con objeto de obtener un valor promedio representativo.

El número de 20 análisis es estadísticamente bueno, ya que, es el número de datos menor que permite tratar a una distribución que parece “normal” como si realmente fuera “normal”. Es decir, la desviación estándar estimada,  $s_i$ , puede tomarse por la desviación estándar normal,  $\sigma$ , y la varianza estimada,  $s_i^2$ , por la varianza normal,  $\sigma^2$ .

En este estudio la selección de variables “estadísticamente óptimas” se hará a través de un análisis de varianza, test F (cuando se tienen dos grupos de variables que se pretende relacionar, este factor relaciona las varianzas internas de los grupos con la varianza que se establece entre los dos grupos, en el apartado III.4.1 se detalla la forma analítica de F). La selección de un modelo u otro se basa en un mejor ajuste entre la recta obtenida y la base de datos introducida (coeficiente de regresión) que, como se explica en el apartado III.3, aunque no es rigurosamente correcto, sí es aceptable.

### III.1.- DISTRIBUCIÓN NORMAL.

Ya se ha introducido el concepto de “distribución normal” sin definirlo, y más adelante se usará extensamente, por tanto, a continuación se exponen, como recordatorio, las características más importantes de este tipo de distribución.

Una distribución *normal* es aquella distribución de datos simétrica, cuya representación gráfica tiene forma de campana, en la cual la media, la mediana y la moda coinciden.

Aunque las distribuciones normales tengan diferentes medias y desviaciones estándar, la distribución de los datos, también llamados casos, alrededor de la media es siempre la misma. Cuando se emplea el valor normalizado (el cociente entre el residual y la desviación estándar, donde el residual es la diferencia entre el valor de que se trate y la media) para definir la posición de un dato en la distribución, la media de los valores normalizados es cero y su desviación estándar uno.

El *Teorema del Límite Central* establece que para muestras de un tamaño suficientemente grande, la distribución de las medias de las muestras es aproximadamente normal. Una población de veinte datos es habitualmente considerada un número suficientemente grande.

Un intervalo de confianza da un rango de valores que, con una precisión determinada, contiene a la media de la población.

### III.2.- HERRAMIENTAS ESTADÍSTICAS PARA LA OPTIMIZACIÓN DE LAS CURVAS DE CALIBRADO.

Cuando se informa acerca de los resultados de la medida de una cantidad física, es necesario indicar de alguna manera la calidad de los resultados. Sin esta indicación, los resultados no pueden compararse con otros obtenidos sobre la misma sustancia, o sobre otra diferente, o con los valores de referencia dados para una sustancia patrón. Por tanto, de forma general se ha admitido que los resultados de una medida deben acompañarse de una medida que evalúe y exprese su calidad, su "incertidumbre".

En el microanálisis de rayos X, cuando se pretende medir la concentración de un determinado elemento en una aleación, independientemente de las interacciones posibles por estar presentes simultáneamente diferentes elementos, se está intentando correlacionar una magnitud macroscópica (la concentración, por ejemplo como porcentaje en masa) con un fenómeno a nivel submicroscópico, la interacción de un electrón con un tipo de átomo determinado para la emisión de un rayo X. Es evidente que, para unas condiciones determinadas, la medida del número de rayos X de un elemento específico recogidos en el detector, generados por una muestra concreta, tendrá un error aleatorio que presumiblemente proviene de variaciones espaciales o temporales impredecibles o estocásticas. Este *efecto aleatorio* originará que repetidas medidas de rayos X ofrezcan números diferentes. Este error no puede compensarse de ninguna forma, pero puede reducirse incrementando el número de medidas.

La desviación estándar experimental de la media aritmética, o promedio, de una serie de observaciones no es el error aleatorio de la media, aunque se tome así en muchas publicaciones sino una medida de la incertidumbre de la media debida a efectos aleatorios. El valor exacto del error en la media proviene de esos efectos que no pueden conocerse. Hecha esta aclaración, a continuación se analiza (sin la profundidad que requeriría un estudio puramente matemático) el concepto de incertidumbre.

#### III.2.1.- MEDIDA DE LA CALIDAD DE UN CONJUNTO DE DATOS.

Con objeto de tratar correctamente este apartado tan delicado en el presente estudio, se han seguido las recomendaciones descritas en la "Guía para la Expresión de la Incertidumbre en la Medida" (ISO, 1.992).

Se acepta universalmente que cuando se han evaluado todas las fuentes conocidas o sospechadas de error, y cuando se han aplicado las correcciones adecuadas, aún queda una cierta incertidumbre acerca de la corrección de los resultados obtenidos. El valor exacto de las contribuciones al error de una medida provenientes de la dispersión de las observaciones, de la naturaleza imperfecta, e inevitable, de las correcciones aplicadas y de un conocimiento incompleto, son desconocidas y no se pueden conocer. Mientras tanto, la incertidumbre asociada a los sucesos sistemáticos y aleatorios puede ser evaluada.

Siempre que se realiza un conjunto de medidas, es necesario tener presente este concepto de "incertidumbre". Aún más, cuando se tiene un conjunto de datos o medidas que se pretende correlacionar con una determinada propiedad de una sustancia, referente a la incertidumbre, es necesario tener en cuenta que, por ejemplo, una componente "aleatoria" de la medida puede transformarse en una componente "sistemática" de la incertidumbre en la propiedad que se está estudiando (ISO, 1.992).

La cantidad real que se utilice para expresar la incertidumbre debe ser:

Consistente internamente, es decir, que debe extraerse directamente de los componentes que contribuyen a ella; también, debe ser independiente de cómo se agrupen dichos componentes, o de la descomposición de los mismos en sus distintas partes.

Transferible, debería ser posible usar directamente la incertidumbre evaluada para un resultado como una componente en la determinación de la incertidumbre de otra medida en la que se emplea la primera.

La incertidumbre en el resultado de una medida está compuesta, generalmente, por varias componentes que pueden agruparse en dos categorías, de acuerdo con el método en que pueden estimarse numéricamente: (A) son aquellas que pueden estimarse aplicando métodos estadísticos a una serie de determinaciones repetidas. (B) aquellas que se evalúan por otros medios. *No siempre puede establecerse una correspondencia entre las categorías A y B y una clasificación previa en incertidumbre "aleatoria" o "sistemática".* El término correspondiente a la "incertidumbre sistemática" puede ser corregido y debe evitarse.

Las componentes en la categoría A se caracterizan por la varianza estimada,  $s_i^2$ , (o desviación estándar estimada  $s_i$ ) y el número de grados de libertad,  $\nu_i$ . Cuando sea aplicable, también debería expresarse la covarianza.



Las componentes en la categoría B deberían caracterizarse por la cantidad  $u_i^2$ , que debe ser considerada como una aproximación a la varianza, cuya existencia se asume. La cantidad  $u_i^2$  debe ser tratada como la varianza y la cantidad  $u_i$  como la desviación estándar,  $s_i$ .

La incertidumbre combinada (de una variable en la que participan diferentes variables) debe estar caracterizada por un valor numérico obtenido aplicando el método usual para la combinación de varianzas. La incertidumbre combinada y sus componentes deben expresarse en la forma de "desviación estándar".

### III.2.2.- ESTIMADORES ESTADÍSTICOS MÁS USUALES.

A continuación se definen algunos parámetros ampliamente empleados en el análisis estadístico pero que, precisamente por eso, generalmente se olvida su correcto significado.

#### III.2.2.1.- MEDIA ARITMÉTICA; PROMEDIO.

Es la suma de los valores (resultados de una medida) dividido por el número de valores.

Un ejemplo sencillo que expresa la diferencia entre los conceptos de *media* y *promedio* es el siguiente: Si se tiene, por ejemplo, un trozo de acero y se pretende conocer el valor medio del contenido de cromo en dicho acero, sería necesario analizar "todos" los granos del trozo de acero y hacer la *media* (o bien disolver en un ácido el trozo de acero y analizar la totalidad de la solución obtenida, con lo cual, ya no existe el trozo de acero). Sin embargo, si empleando una técnica como FRX, o SEM-EDS se analiza una parte (la mayor posible) de los granos de un plano preparado cortando el trozo de acero (para evitar efectos que distorsionen la superficie original, como por ejemplo oxidación localizada), el *promedio* de los contenidos en cromo medidos en estos granos se puede tomar como una estimación del contenido en cromo de "todos" los granos del trozo de acero.

El término *media* se reserva generalmente para describir un parámetro de la población total de estudio, se denota habitualmente con el símbolo  $\mu$ . Por otra parte, el término *promedio* se refiere al

resultado de los cálculos realizados sobre los datos obtenidos de una muestra determinada.

Para  $n$  observaciones de una magnitud,  $x_1, x_2, \dots, x_n$  el promedio sería:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{III.1}$$

El promedio de una muestra aleatoria simple tomada de una población es una *estimación no sesgada* de la media de esa población. Sin embargo, en otras ocasiones, se emplean otras estimaciones como pueden ser la media geométrica, la media armónica, la mediana o la moda (ISO, 1.992).

A la forma en que los valores observados de la variable estadística tienden a extenderse alrededor de un promedio se le llama "variación o dispersión de los datos".

La utilidad de un promedio depende de su poder de representatividad. Si los valores observados de la variable se sitúan alrededor del promedio, éste es muy representativo, pero si aquellos valores están muy dispersos con relación al promedio, éste es poco representativo (Avilés, 1.995).

Las medidas de la dispersión de los datos se pueden clasificar en absolutas (como son el rango, la desviación media absoluta, la varianza, la desviación estándar, etc.) y relativas (recorrido relativo, coeficiente de variación, etc.).

### III.2.2.2.- VARIANZA.

Es una medida de la dispersión de los datos, tomada como la suma de los cuadrados de las desviaciones de las observaciones respecto a su promedio y dividido por el número de observaciones menos uno (ISO 1.992). En algunas publicaciones esta magnitud es llamada cuasi varianza, (Avilés, 1.995).

Para una muestra de  $n$  observaciones de una magnitud,  $x_1, x_2, \dots, x_n$  cuyo promedio es  $\bar{X}$  su varianza se expresa en la ecuación III.2.

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2 \quad \text{III.2}$$

La varianza de una muestra es una *estimación no sesgada* de la varianza de la población.

Es necesario resaltar que este parámetro es fundamental en la medida de la calidad de un conjunto de medidas. Se basa, igual que los siguientes, en la diferencia  $(x_i - \bar{x})$ , llamada habitualmente "residual", que es la desviación de una medida individual respecto al promedio, como parece evidente, se trata de una medida del error.

Se emplea  $(n-1)$  en lugar de  $(n)$  debido a que se está trabajando con el promedio de la muestra, en lugar de la media verdadera de la población. Se puede demostrar (Youden, 1.950) que la suma de los cuadrados a partir del promedio de la muestra es menor que la suma de los cuadrados a partir del promedio de la población, y este efecto es compensado por el empleo del número de grados de libertad  $(n-1)$  en lugar del número de datos del muestreo  $(n)$ .

Cuando se trabaja con la población total, en vez de emplear una muestra como en este caso, la varianza se denota como  $\sigma$ , y en lugar del *promedio* se utiliza la *media*,  $\mu$ .

### III.2.2.3.- DESVIACIÓN ESTÁNDAR.

Es la raíz cuadrada positiva de la varianza. Siguiendo con el mismo caso, la desviación estándar se puede expresar de acuerdo con la ecuación III.3.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{III.3}$$

La desviación estándar de una muestra es una *estimación sesgada* de la desviación estándar de la población.

Puede demostrarse (Bauer, 1.971) que para una distribución *normal*, descrita mediante una media,  $\mu$ , y mediante la desviación estándar  $\sigma$ , el 95 % de las medidas se encuentra en el intervalo  $\mu \pm 1,96\sigma$ , habitualmente se toma el valor de "2" en lugar de "1,96". Este concepto es importante, ya que cuando se toma un número grande de medidas, y se obtiene una distribución normal, se tiene un 95 % de confianza en que las medidas realizadas se encuentran en torno al valor medio de la población, y que el valor del promedio tiende a coincidir con la media de la población total.

### III.2.2.4.- RELACIÓN ENTRE POBLACIÓN, PROMEDIO Y VARIANZA.

Si se selecciona una muestra de tamaño  $n$  al azar de una población (o sea, suponemos que todas las posibles muestras son igualmente probables), entonces es posible mostrar que el valor del promedio  $\bar{x}$  es igual a la media  $\mu$ .

No se deduce, sin embargo, que el valor esperado de cualquier cantidad calculada sobre una muestra sea la cantidad correspondiente a la población. Así, el valor esperado de la varianza de la muestra no es la varianza de la población, sino  $(n-1)/n$  veces dicha varianza (Spiegel, 1.991).

### III.2.3.- MEDIDA DE LA INTERRELACIÓN DE DOS CONJUNTOS DE VARIABLES.

Hasta ahora se ha descrito cómo obtener información estadística de un conjunto de datos, sin embargo, en este trabajo se pretende correlacionar dos conjuntos de datos, dos variables diferentes, la cantidad de rayos X emitidos por los diferentes elementos de un acero (es decir, la intensidad de rayos X) con el contenido de dichos elementos presentes en la aleación (expresada la concentración como porcentaje en masa).

Para estudiar la correlación entre dos variables, el primer paso consiste en realizar una sencilla representación gráfica situando en unos ejes de coordenadas las variables implicadas y observando la nube de puntos producida al representar nuestros valores. Si se observa una correlación *lineal* entre las variables estudiadas, a continuación se calcula el *coeficiente de correlación lineal*, que ofrece un índice para medir el grado en que los valores representados se ajustan a una recta.

El índice más utilizado para medir el grado de correlación lineal entre dos variables es el *coeficiente de correlación de Pearson* que se expresa matemáticamente de acuerdo con la ecuación III.4.

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{(n-1)s_x s_y} \quad \text{III.4}$$

En la ecuación anterior  $R$  es el coeficiente de correlación de Pearson y depende, como se expresa en la ecuación, de los promedios y de las desviaciones estándar de las dos variables que se desea correlacionar.

El valor absoluto de  $R$  indica la fuerza de la relación lineal. El valor más alto posible es 1, lo que ocurre cuando todos los puntos de la representación  $(x, y)$  caen exactamente sobre la línea. Cuando la recta tiene una pendiente positiva, el valor de  $R$  es positivo, y cuando la pendiente de la recta es negativa, el valor de  $R$  es negativo.

Un valor de  $R$  igual a 0 indica que no hay relación lineal. Dos variables pueden estar fuertemente asociadas y, sin embargo, tener un coeficiente de correlación bajo. Por ejemplo, el coeficiente  $R$  para un conjunto de datos que se ajusten exactamente a una parábola, es cero.

El coeficiente de correlación es una medida simétrica puesto que, si se intercambian las dos variables  $x$  e  $y$  en la fórmula, el resultado no cambia. El coeficiente de correlación no se expresa en ninguna unidad de medida, y no se ve afectada por transformaciones lineales como la suma o substracción de constantes o la multiplicación o división de una variable por una constante.

Hasta aquí solamente se han introducido puntualmente las herramientas más habituales y se usan en este estudio, en el análisis de datos. A continuación, se desarrollan los procedimientos matemáticos seguidos y su significado, de cara a una interpretación correcta de los números que se obtienen del programa informático empleado. Además, en el apartado III.5 se expone como ejemplo los resultados que se han obtenido en cada paso para el elemento cromo.

### III.3.- MODELOS DE AJUSTE PARA CORRELACIONAR INTENSIDADES MEDIDAS Y CONCENTRACIONES CERTIFICADAS.

Se han diseñado varias ecuaciones que correlacionan la intensidad medida con la concentración de cada elemento en cada patrón. Estas ecuaciones

$$C_i = f(I_i, I_j) \quad \text{III.5}$$

$$C_i = f(I_i, C_j) \quad \text{III.6}$$

responden a las expresiones generales descritas en las ecuaciones III.5 y III.6. A partir de estos modelos generales lo más sencillo, y conveniente, es definir ecuaciones polinómicas y multivariadas por combinación lineal de las intensidades medidas (o las concentraciones certificadas). Las expresiones empleadas para las ecuaciones III.5 y III.6 se encuentran en la Figura III.1.

Se han probado modelos matemáticos de dificultad creciente, comenzando por modelos lineales, sin considerar ningún tipo de interferencia, hasta modelos de segundo orden, y considerando además correcciones multiplicativas de intensidades interferentes, dando como resultado este último modelo una ecuación de tercer grado en intensidades.

#### III.3.1. COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN, $R^2$ Y $R^2$ AJUSTADO.

El criterio seguido para seleccionar la ecuación óptima ha sido el *Coefficiente de Determinación*,  $R^2$ . El cuadrado de la expresión de  $R$  (ver la ecuación III.4). El coeficiente  $R^2$  es la medida más empleada acerca de la bondad de un ajuste lineal (multivariable o no). Puede entenderse (para el caso de una ecuación simple) como el cuadrado del coeficiente de correlación  $R$  entre las variables  $x$  e  $y$ . En el caso de ecuaciones multivariadas, es más correcto entenderlo como el cuadrado del coeficiente de correlación entre  $y$  (el valor observado de la variable dependiente), e  $\hat{y}$  (el valor predicho, o calculado, de  $y$  a partir de la línea de ajuste). Si todas las observaciones caen sobre la línea de ajuste,  $R^2$  vale 1. Si no hay relación lineal entre la variable dependiente y las variables independientes,  $R^2$  es 0.

## MODELOS LINEALES

Modelo A:  $C_i = K_i I_i$

Modelo D:  $C_i = K_A + K_i I_i + \sum_{j \neq i} K_j I_j$

Modelo B:  $C_i = K_A + K_i I_i$

Modelo E:  $C_i = K_i I_i + \sum_{j=sel.} K_j I_j$

Modelo C:  $C_i = K_i I_i + \sum_{j \neq i} K_j I_j$

Modelo F:  $C_i = K_A + K_i I_i + \sum_{j=sel.} K_j I_j$

## MODELOS NO LINEALES

Modelo G:  $C_i = K_i I_i + K'_i I_i^2 + \sum_{j=sel.} K_j I_j$

Modelo H:  $C_i = \left( K_i + \sum_{j=sel.} K'_j I_j \right) I_i + K'_i I_i^2 + \sum_{j=sel.} K_j I_j$

Modelo I:  $C_i = K_i I_i + \left( K'_i + \sum_{j=sel.} K''_j I_j \right) I_i^2$

Modelo J:  $C_i = K_i I_i + \left( K'_i + \sum_{j=sel.} K''_j I_j \right) I_i^2 + \sum_{j=sel.} K_j I_j$

Modelo K:  $C_i = \left( K_i + \sum_{j=sel.} K'_j I_j \right) I_i + \left( K'_i + \sum_{j=sel.} K''_j I_j \right) I_i^2 + \sum_{j=sel.} K_j I_j$

## MODELO DE DE'JONGH

Modelo L:  $C_i = K_A + K_i I_i \left( 1 + \sum_{j=sel.} K'_j \left( \frac{C_j}{100} \right) \right)$

**Figura III.1.** Modelos matemáticos de ajuste que se emplean en este estudio. En las ecuaciones  $C$  es la concentración;  $I$  es la intensidad medida;  $K$ ,  $K'$ ,  $K''$  son las constantes de ajuste (las que determina el programa estadístico); los subíndices  $i$  y  $j$  se refieren al elemento que se está tratando en ese momento ( $i$ ) y a cualquier otro que pueda interferir ( $j$ );  $j = sel.$  significa que la selección de los elementos interferentes se realiza de acuerdo con el apartado III.4.4.

$R^2$  es una medida de la bondad del ajuste de un modelo determinado; el que  $R^2$  sea 0 no quiere decir que no haya asociación entre las variables, sólo indica que *no hay relación lineal*.

Los valores de  $R^2$ , y  $R$ , de una muestra tienden a ser una estimación optimista de la bondad del ajuste del modelo a la población. Normalmente, el modelo no se ajusta a la población tan bien como se ajusta a la muestra que se ha tomado. El índice  $R^2$  ajustado,  $R_a^2$ , ecuación III.7, intenta corregir  $R^2$  para tener un valor que refleje más ajustadamente la bondad del ajuste del modelo a la población.

$$R_a^2 = R^2 - \frac{p(1 - R^2)}{n - p - 1} \quad \text{III.7.}$$

En la ecuación III.7,  $n$  representa al número de datos de la muestra analizada y  $p$  es el número de variables independientes en la ecuación.



### III.4.- MÉTODO DE SELECCIÓN DE VARIABLES EN UN MODELO MULTIVARIANTE POLINÓMICO.

Tal como se describe en el apartado anterior, y en la Figura III.1, a partir de un modelo como es el  $K$  (ver en la Figura III.1) para cualquiera de los elementos pueden aparecer hasta 20 variables. Sin embargo, sólo algunas de ellas participan de forma apreciable en la ecuación, son las llamadas *variables estadísticamente significativas*, el resto no son importantes, y su omisión, en términos estadísticos, representa menos del 5 % del ajuste de la ecuación. Para seleccionar las variables estadísticamente óptimas se ha empleado el procedimiento llamado *stepwise* en el paquete estadístico utilizado (SPSSPC+).

El método *stepwise* se basa en un análisis de varianza para seleccionar las variables estadísticamente óptimas. Este método permite introducir y extraer variables de la ecuación de forma que, en cada paso, evalúa las repercusiones para el modelo y actúa en consecuencia. A continuación se describen detalladamente cada uno de los pasos que implica.

#### III.4.1. ANÁLISIS DE VARIANZA. TEST F.

En el análisis de varianza, la variabilidad observada en la muestra se subdivide en dos componentes, que son, la variabilidad de las observaciones dentro de un grupo respecto a la media y la variabilidad de las medias del grupo.

La suma de cuadrados *dentro de los grupos* es una medida de la variabilidad dentro de los grupos (el primer grupo es el formado por los valores de la variable dependiente y el otro por los valores predichos, las estimaciones realizadas a partir de la regresión, ver apartado III.3). Se calcula según la ecuación III.8.

$$SSW = \sum_{i=1}^k (n_i - 1)s_i^2 \quad \text{III.8}$$

En la ecuación III.8,  $s_i^2$  es la varianza del grupo  $i$  respecto a su media,  $n_i$  es el número de casos del grupo  $i$  y  $k$  es el número de grupos.

La variabilidad de las medias del grupo, de cada uno de los grupos, se mide con la suma de cuadrados *entre grupos*, ecuación III.9.

$$SSB = \sum_{i=1}^k n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 \quad \text{III.9}$$

En esta ecuación media del grupo  $i$ -ésimo se denota  $\bar{x}_i$  y la media de la muestra completa por  $\bar{x}$ .

La media de la suma de los cuadrados se obtienen dividiendo cada uno de los valores anteriores por el número de grados de libertad (el número de grados de libertad *entre grupos* es  $k-1$ ; los grados de libertad *dentro de los grupos* es  $n-k$ , siendo  $n$  el número total de casos). El índice F se calcula como el cociente entre la media de cuadrados entre grupos y la media de cuadrados dentro de los grupos, según la ecuación III.10.

$$F = \frac{\frac{\sum_{i=1}^k n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2}{k-1}}{\frac{\sum_{i=1}^k (n_i - 1) s_i^2}{n-k}} \quad \text{III.10}$$

El nivel de “significancia” observado es la probabilidad de obtener un índice estadístico  $F$  al menos tan grande como el calculado cuando todas las medias de las poblaciones son iguales para poblaciones diferentes. Si esta probabilidad es suficientemente pequeña, la hipótesis de que las medias son iguales y las poblaciones diferentes es rechazada; es decir, confirma que para que las medias sean iguales las poblaciones deben ser iguales.

### III.4.2. INTRODUCCIÓN DE VARIABLES.

La primera variable que se considera para entrar en la ecuación es aquélla que presenta la mayor correlación (positiva o negativa) con la variable dependiente. Se calcula el *Test F* para la hipótesis de que el coeficiente de la variable entrante sea 0.

Para determinar si esta variable “entra” se compara el valor de  $F$  con un criterio establecido. El criterio que suele emplearse es  $PIN = 0,05$ ; es decir, la variable “entra” en la ecuación sólo si la probabilidad asociada con el test  $F$  (que aparece en el apartado III.5 y en el capítulo VI como *Sig F*) es menor o igual a 0,05.

### **III.4.3. EXTRACCIÓN DE VARIABLES.**

Mientras que el apartado anterior comienza cuando aún no hay variables en la ecuación, para la extracción de variables es necesario que previamente haya “entrado” alguna. Por tanto, hay que especificar los criterios para eliminar una variable ya introducida de la ecuación. El criterio habitualmente empleado es  $POUT = 0,10$ , la variable “sale” de la ecuación sólo si la probabilidad asociada con el test F (*Sig F* en el apartado III.4 y el capítulo VI) es mayor de 0,10.

### **III.4.4. SELECCIÓN DE VARIABLES. MÉTODO STEPWISE.**

La selección de variables “paso a paso” es en realidad una combinación de los métodos de introducción y extracción de variables comentados en los apartados III.4.2 y III.4.3, respectivamente. La primera variable se selecciona de la misma forma descrita en el apartado III.4.2, si esta variable no cumple el requerimiento de entrada (PIN), el procedimiento termina sin variables independientes en la ecuación. Si pasa el criterio, se selecciona la segunda variable basándose en la correlación parcial más alta; si pasa el criterio de entrada, también se introduce en la ecuación.

En este punto, el procedimiento comprueba si la primera variable introducida debería eliminarse, una vez introducida la segunda, de acuerdo con el criterio POUT, ver el apartado III.4.3. Este procedimiento se repite con cada variable. Después de cada paso, se comprueba el estado de todas las variables que están dentro de la ecuación respecto al criterio de eliminación. Este proceso continúa hasta que ninguna de las variables que quedan cumplen el criterio de eliminación.

Para evitar que la misma variable pueda estar “entrando” y “saliendo” repetidamente de la ecuación, PIN debe ser menor que POUT. La selección de variables finaliza cuando ninguna de las variables que está dentro cumple el criterio de salida, y ninguna variable que está fuera cumple el criterio de entrada.

### **III.4.5. PESO DE LAS VARIABLES EN LA ECUACIÓN.**

Hasta ahora sólo se ha tratado acerca de cómo seleccionar las variables, de acuerdo con un estudio de probabilidad que selecciona aquéllas que producen un resultado óptimo. Sin embargo, una vez seleccionadas, es

importante conocer cual o cuales de ellas tienen más “peso” en la ecuación. Esto no puede hacerse por una simple comparación de los valores de estos coeficientes, que se denotan con la letra  $B$ , ya que la magnitud real de éstos depende de las magnitudes reales de las unidades de las variables.

Una forma de hacer a los coeficientes algo más comparables es expresarlos en forma *estandarizada*, promediados para hacerlos adimensionales e independientes de este hecho. Así se calcula el coeficiente  $Beta$  para la variable  $k$ , ecuación III.11, a partir del coeficiente de regresión  $B_k$  y las desviaciones estándar de  $k$  y de la variable dependiente  $y$ .

$$Beta_k = B_k \frac{s_k}{s_y} \quad \text{III.11}$$

### III.5.- FUNCIONAMIENTO DEL PROGRAMA ESTADÍSTICO.

El programa estadístico empleado permite realizar, tal como se ha descrito, una selección de las variables estadísticamente óptimas, eliminando de la ecuación aquellas variables no significativas, y simplificando considerablemente la complejidad de la ecuación, especialmente en los modelos no lineales.

#### III.5.1. INFORMACIÓN INTRODUCIDA AL PROGRAMA ESTADÍSTICO.

Este procedimiento se aplicó a los datos de intensidades (correspondientes al conjunto de patrones fabricados siguiendo el apartado II.2.4 y el capítulo IV) cuyo método de obtención se ha comentado en los apartados II.2.5, III.1 y capítulo VI. En el apartado VI.2 se presenta un fichero de datos con el que trabajó el programa estadístico; en este fichero se han incluido, como es lógico, las concentraciones certificadas de los elementos que se van a analizar.

#### III.5.2. SELECCIÓN DE VARIABLES SEGÚN EL MÉTODO STEPWISE.

El método que emplea para introducir y extraer variables independientes de la ecuación (**selec. step** en el lenguaje del programa) funciona de la siguiente manera:

En primer lugar se considera la variable independiente ( $I_i$ ,  $I_j$ ,  $I_i^2$  o  $I_i I_j$ ) con una mayor correlación con la variable dependiente ( $C_i$ ). A continuación el programa realiza un análisis de varianza (mediante un **test F**, ya descrito) para comprobar la hipótesis nula de que el coeficiente de esa variable en la ecuación es 0. Si la probabilidad del valor F es menor de 0,05, lo que significa el 95 % de confianza, la variable se introduce en la ecuación, si no es así se prueba la siguiente variable independiente más correlacionada con la variable dependiente. El proceso acaba sin ecuación cuando ninguna es significativa en el **test F**.

Una vez introducida la primera variable en la ecuación, la variable independiente con mayor correlación se introduce en la ecuación y se vuelve a calcular ésta, ahora con dos variables independientes. De nuevo

se realiza el **test F** para cada una de las variables. Si alguna de ellas no cumple el criterio de probabilidad de F mayor de 0,10 (90 % de confianza) se extrae de la ecuación. El proceso continúa hasta que no queden variables por introducir o extraer de la ecuación.

La diferencia de criterios **F para entrar <0,05** y **F para salir >0,10** garantiza que no se entre en un ciclo infinito introduciendo y extrayendo continuamente la misma variable.

### III.5.3. EJEMPLO DE FUNCIONAMIENTO DEL PROGRAMA ESTADISTICO.

A continuación se desglosa el fichero de salida completo del cálculo de los coeficientes óptimos (estadísticamente óptimos, según el proceso *stepwise*), para la regresión del cromo según el modelo K. Previamente, se suministró al programa estadístico el fichero de datos que contiene las intensidades netas y las concentraciones certificadas en los patrones. Este fichero corresponde a los datos obtenidos a partir de los análisis de los patrones descrito en el capítulo VII de la presente Memoria.

En una primera etapa, este programa guarda el fichero que contiene todos los datos con un formato propio, y al principio de la etapa de ajuste se recuperan los datos.

El fichero de salida del programa se presenta con el texto en color azul, los comentarios aclaratorios que se ofrecen, aparecen en el modo de texto habitual.

#### Modelo K Elemento Cr

get fil 'reg-isis.sys'.

El programa abre el fichero que contiene los datos de intensidades y concentraciones certificadas, "*reg-isis.sys*", las variables se identifican por el nombre del elemento seguido de "*i*" si se trata de intensidades o seguido de "*cr*" si se trata de la concentración certificada.

```
com crsi=cri*sii.
com crcr2=cri*cri.
com crmn=cri*mni.
com crfe=cri*fei.
com crni=cri*nii.
com crcu=cri*cui.
com crmo=cri*moi.
com crcrsi=cri*cri*sii.
com crcrmn=cri*cri*mni.
```

```
com crcrfe=cricri*fei.
com crrcu=cricri*cui.
com crcrni=cricri*nii.
com crcrmo=cricri*moi.
```

En esta parte se definen y calculan los valores de nuevas variables que son necesarias para el ajuste según este modelo (el comando "com" es el empleado para realizar estos cálculos); por ejemplo, la variable "crsi" corresponde al producto de la intensidad de cromo por la de silicio, etc.

```
reg var crcr sii to moi crsi to crcrmo /
dep crcr / ori / met ste / sta def ci /
res def / cas all / sav res pre mci.
```

En esta etapa, calcula la regresión entre la variable dependiente "crcr", la concentración real de cromo, y el resto de las variables, independientes (presentes en el fichero, "sii" a "moi"), o derivadas (calculadas anteriormente, "crsi" a "crcrmo"). También establece que la regresión debe pasar por el origen (en la fórmula del modelo K no hay ningún término independiente de las intensidades) y que el método de selección de variables, entrada o salida, es "stepwise".

La información de salida incluye los estadísticos "multiple R" (coeficiente de regresión de Pearson, ver ecuación III.4), "R Square" ( $R^2$ , apartado III.3.1), "adjusted R Square" ( $R^2$  ajustado, apartado III.3.1) y "Standard Error" (desviación estándar, apartado III.2.2.3). También muestra una tabla de análisis de varianza, "Analysis of Variance", que incluye el número de grados de libertad, "DF", la suma de cuadrados, "Sum of Squares", media de cuadrados "Mean Square", el valor del test de varianza "F" para el coeficiente de regresión "multiple R" y "Signif F", el nivel de significancia de F, apartado III.4.1.

Para las variables seleccionadas incluye el valor de la variable, "B", "SE B" (la desviación estándar de B), los límites superior e inferior de "B" para un intervalo de confianza del 95% y el valor de "Beta" (apartado III.4.5, fórmula III.11). En este apartado, también se incluyen el valor de "T" para "B" (la probabilidad de que las medias de la población de los datos analíticos y las estimaciones sea la misma) y el valor "Sig T", la significancia de T, definida igual que para F, aunque modificado para que se obtenga en valor absoluto, sin signo, siendo cero el mejor valor.

Para las variables no seleccionadas, incluye el valor de "Beta" (apartado III.4.5, fórmula III.11), el valor de "T" para "B" y el valor "Sig T" (la significancia de T). Este programa también obtiene la correlación parcial con la variable dependiente incluyendo las variables independientes ya seleccionadas y la que está tratando en ese momento, "Partial"; y el valor mínimo que debería tener la misma para entrar en ecuación, "Min Toler". En el siguiente paso, se introducirá la variable con menor valor de "T" si su significancia "Sig T" es inferior al umbral establecido (0,05 en este caso). Con los valores que se obtengan de la nueva regresión se vuelven a calcular todos los parámetros, y así sucesivamente.

## \*\*\*\*\* MULTIPLE REGRESSION THROUGH THE ORIGIN \*\*\*\*\*

Dependent Variable: CRCR Method: Stepwise Criteria: PIN ,0500 POUT ,1000

Variable(s) Entered on Step Number 1.. CRI

Multiple R ,99755  
 R Square ,99511  
 Adjusted R Square ,99509  
 Standard Error 1,21855

## Analysis of Variance

	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	1	72290,68813	72290,68813
Residual	239	354,88307	1,48487

F = 48684,97799 Signif F = ,0000

## ----- Variables in the Equation -----

Variable	B	SE B	95% Confdnce	Intrvl B	Beta	T	Sig T
CRI	,003707	1,68004E-05	,003674	,003740	,997554	220,647	,0000

## ----- Variables not in the Equation -----

Variable	Beta In	Partial	Min Toler	T	Sig T
SII	-,014063	-,109643	,296956	-1,702	,0901
MNI	-,027517	-,319451	,658388	-5,201	,0000
FEI	,003135	,025207	,315809	,389	,6976
NII	,038162	,288346	,278893	4,646	,0000
CUI	-,007961	-,069404	,371332	-1,073	,2842
MOI	,044067	,496369	,619824	8,821	,0000
CRSI	-,023641	-,209446	,383416	-3,304	,0011
CRCR2	-,074976	-,265032	,061042	-4,240	,0000
CRMN	-,033134	-,378678	,638054	-6,312	,0000
CRFE	-,073609	-,291441	,076581	-4,700	,0000
CRNI	,012977	,115481	,386838	1,794	,0742
CRCU	-,006691	-,058698	,375929	-,907	,3653
CRMO	,032620	,373886	,641784	6,219	,0000
CRCRSI	-,025370	-,245969	,459200	-3,915	,0001
CRCRMN	-,038765	-,430959	,603757	-7,368	,0000
CRCRFE	-,190244	-,656186	,058118	-13,415	,0000
CRCRCU	-,002531	-,024151	,444945	-,373	,7097
CRCRNI	,005068	,050219	,479741	,776	,4387
CRCRMO	,021853	,262279	,703717	4,193	,0000

La primera variable seleccionada ha sido "cr" y la siguiente que se introducirá en la ecuación es "crcrfe".



Variable(s) Entered on Step Number 2.. **CRCRFE**

Multiple R .99861  
R Square .99722  
Adjusted R Square .99719  
Standard Error .92145

# Analysis of Variance

	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	2	72443,49388	36221,74694
Residual	238	202,07732	,84906

F = 42660,77920      Signif F = ,0000

## ----- Variables in the Equation -----

Variable	B	SE B	95% Confidence	Intrvl B	Beta	T	Sig T
CRI	,004393	5,26978E-05	,004289	,004497	1,182188	83,363	,0000
CRCRFE	-1,92965E-11	1,43839E-12	-2,21301E-11	-1,64628E-11	-,190244	-13,415	,0000

## ----- Variables not in the Equation -----

Variable	Beta In	Partial	Min Toler	T	Sig T
SII	,015874	,154560	,051611	2,408	,0168
MNI	-,016510	-,248481	,055620	-3,949	,0001
FEI	9,6713E-04	,010301	,050759	,159	,8741
NII	-,008168	-,070394	,028358	-1,086	,2784
CUI	-,022887	-,259742	,046318	-4,141	,0000
MOI	,001051	,010406	,020006	,160	,8729
CRSI	,007623	,081819	,048575	1,264	,2075
CRCR2	-,061899	-,289207	,032827	-4,651	,0000
CRMN	-,019568	-,286227	,054213	-4,599	,0000
CRFE	,030170	,130335	,039397	2,024	,0441
CRNI	-,022523	-,240296	,035699	-3,811	,0002
CRCU	-,036565	-,399420	,039595	-6,707	,0000
CRMO	-,023062	-,232682	,020330	-3,683	,0003
CRCRSI	,001381	,016323	,049182	,251	,8018
CRCRMN	-,022945	-,322038	,052748	-5,237	,0000
CRCRCU	-,039146	-,447419	,036918	-7,702	,0000
CRCRNI	-,026116	-,313444	,038793	-5,081	,0000
CRCRMO	-,032872	-,371610	,024278	-6,162	,0000

A continuación le corresponde a "crrcru", el proceso sigue así hasta el paso 6 (entrada de "crmn").

Variable(s) Entered on Step Number 6.. **CRMN**

Multiple R .99966  
R Square .99933  
Adjusted R Square .99931  
Standard Error .45713

## Analysis of Variance

	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	6	72596,67211	12099,44535
Residual	234	48,89909	,20897

F = 57900,26748      Signif F = ,0000

## ----- Variables in the Equation -----

Variable	B	SE B	95% Confdnce	Intrvl B	Beta	T	Sig T
CRI	,008125	1,66149E-04	,007797	,008452	2,186400	48,901	,0000
CRCRFE	4,332346E-11	3,31138E-12	3,679954E-11	4,984738E-11	,427127	13,083	,0000
CRCRCU	7,938137E-13	4,04061E-12	-7,16680E-12	8,754428E-12	,001271	,196	,8444
CRFE	-4,30781E-07	2,01204E-08	-4,70421E-07	-3,91141E-07	-,818070	-21,410	,0000
CRCR2	-5,37286E-07	2,72562E-08	-5,90985E-07	-4,83588E-07	-,828768	-19,712	,0000
CRMN	-1,06019E-07	1,12944E-08	-1,28271E-07	-8,37678E-08	-,025141	-9,387	,0000

## ----- Variables not in the Equation -----

Variable	Beta In	Partial	Min Toler	T	Sig T
SII	-,009145	-,150267	,001430	-2,320	,0212
MNI	,012140	,025523	,001273	,390	,6971
FEI	,001681	,019927	,001324	,304	,7612
NII	-,058942	-,391984	,001169	-6,504	,0000
CUI	-,045290	-,263744	4,2954E-04	-4,174	,0000
MOI	,012484	,229775	,001404	3,604	,0004
CRSI	-,011738	-,181288	,001433	-2,814	,0053
CRNI	-,084860	-,366739	8,7960E-04	-6,017	,0000
CRCU	-,122293	-,260032	3,5448E-04	-4,111	,0001
CRMO	,018503	,220647	,001420	3,453	,0007
CRCRSI	-,012552	-,189880	,001439	-2,952	,0035
CRCRMN	,034473	,058523	,001195	,895	,3718
CRCRNI	-,094268	-,319390	4,0399E-04	-5,145	,0000
CRCRMO	,015707	,153377	,001363	2,369	,0186

Al analizar los datos de las variables que se encuentran dentro de la ecuación se observa que la significancia, "Sig T", para la variable "crrccu" vale ",8444", que es mayor que el límite superior admitido, 0,10. Por tanto, en el siguiente paso se elimina esa variable.

Variable(s) Removed on Step Number 7.. **CRCRCU**

Multiple R                   ,99966  
 R Square                   ,99933  
 Adjusted R Square       ,99931  
 Standard Error           ,45620

## Analysis of Variance

	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	5	72596,66405	14519,33281
Residual	235	48,90715	,20812

F = 69765,73045      Signif F = ,0000

## ----- Variables in the Equation -----

Variable	B	SE B	95% Confdnce	Intrvl B	Beta	T	Sig T
CRI	,008115	1,57478E-04	,007804	,008425	2,183651	51,528	,0000
CRCRFE	4,295834E-11	2,73503E-12	3,757002E-11	4,834665E-11	,423527	15,707	,0000
CRFE	-4,29570E-07	1,91140E-08	-4,67227E-07	-3,91914E-07	-,815771	-22,474	,0000
CRCR2	-5,34061E-07	2,17139E-08	-5,76840E-07	-4,91283E-07	-,823793	-24,595	,0000
CRMN	-1,04900E-07	9,73040E-09	-1,24070E-07	-8,57296E-08	-,024875	-10,781	,0000

## ----- Variables not in the Equation -----

Variable	Beta In	Partial	Min Toler	T	Sig T
SII	-,008890	-,149530	,001560	-2,313	,0216
MNI	,010729	,022902	,001345	,350	,7263
FEI	,001497	,017930	,001493	,274	,7841
NII	-,056793	-,386077	,001211	-6,402	,0000
CUI	-,004126	-,073761	,001570	-1,131	,2590
MOI	,012482	,230113	,001562	3,617	,0004
CRSI	-,010996	-,177310	,001556	-2,756	,0063
CRNI	-,078239	-,354023	,001440	-5,791	,0000
CRCU	-,002063	-,028017	,001579	-,429	,6685
CRMO	,017574	,216654	,001593	3,395	,0008
CRCRSI	-,011238	-,181957	,001577	-2,831	,0050
CRCRMN	,034871	,059433	,001272	,911	,3634
CRCRCU	,001271	,012842	,001439	,196	,8444
CRCRNI	-,084203	-,304063	6,1057E-04	-4,882	,0000
CRCRMO	,014198	,148084	,001515	2,291	,0229

El proceso continúa hasta que se obtiene un valor de convergencia mejor de 0,05; en el paso 10. Ninguna de las variables que quedan tienen un " $PIN \leq 0.05$ ".

Variable(s) Entered on Step Number 10.. **CRCRCU**

Multiple R ,99972  
 R Square ,99945  
 Adjusted R Square ,99943  
 Standard Error ,41526

## Analysis of Variance

	DF	Sum of Squares	Mean Square
Regression	8	72605,56481	9075,69560
Residual	232	40,00639	,17244

F = 52630,62338      Signif F = ,0000

## ----- Variables in the Equation -----

Variable	B	SE B	95% Confdnce	Intrvl B	Beta	T	Sig T
CRI	,009115	2,46359E-04	,008629	,009600	2,452746	36,997	,0000
CRCRFE	5,613604E-11	5,96260E-12	4,438828E-11	6,788380E-11	,553447	9,415	,0000
CRFE	-5,35082E-07	2,93148E-08	-5,92839E-07	-4,77325E-07	-1,016141	-18,253	,0000
CRCR2	-6,42634E-07	5,01505E-08	-7,41443E-07	-5,43825E-07	-,991267	-12,814	,0000
CRMN	-1,40697E-07	1,22846E-08	-1,64901E-07	-1,16493E-07	-,033364	-11,453	,0000
NII	-,001900	3,36698E-04	-,002563	-,001237	-,052170	-5,643	,0000
CUI	-7,44936E-04	2,63398E-04	-,001264	-2,25978E-04	-,029859	-2,828	,0051
CRCRCU	2,743782E-11	1,18490E-11	4,092504E-12	5,078314E-11	,043929	2,316	,0215

## ----- Variables not in the Equation -----

Variable	Beta In	Partial	Min Toler	T	Sig T
SII	-,003702	-,065277	3,8685E-04	-,994	,3211
MNI	,037838	,085920	3,7842E-04	1,311	,1913
FEI	-,007469	-,085597	3,6384E-04	-1,306	,1929
MOI	1,4546E-04	,002383	3,3816E-04	,036	,9711
CRSI	-,004012	-,064420	3,7077E-04	-,981	,3276
CRNI	,028898	,042936	1,3282E-04	,653	,5143
CRCU	-,072198	-,106582	3,2719E-04	-1,629	,1046
CRMO	,004556	,054716	3,9551E-04	,833	,4058
CRCRSI	-,004369	-,068922	3,6775E-04	-1,050	,2948
CRCRMN	-,026881	-,048120	3,9542E-04	-,732	,4648
CRCRNI	,018787	,037365	1,1292E-04	,568	,5704
CRCRMO	,003443	,035552	3,9297E-04	,541	,5892

End Block Number 1 PIN = ,050 Limits reached.

A continuación, el programa calcula el valor de la variable dependiente para cada punto, cada uno de los análisis individuales (excepto aquéllos eliminados al principio porque están fuera del intervalo de confianza del 95%). También calcula el residual, es decir, la diferencia entre este valor estimado (calculado según la regresión) y el certificado.

Equation Number 1 Dependent Variable.. CRCR

## Casewise Table of Residual

Case	CRCR	*PRED	*RESID	Case	CRCR	*PRED	*RESID
1	1,16	1,2981	-,1381	151	17,96	17,6327	,3273
2	1,16			152	17,96	18,8601	-,9001
3	1,16	1,2306	-,0706	153	17,96	17,7334	,2266
4	1,16	,9031	,2569	154	17,96	17,3568	,6032
5	1,16	1,4916	-,3316	155	17,96	17,9463	,0137
6	1,16	1,5552	-,3952	156	17,96	17,9308	,0292
7	1,16	1,5684	-,4084	157	17,96		
8	1,16	1,0979	,0621	158	17,96		
9	1,16	1,1461	,0139	159	17,96	17,5969	,3631
10	1,16	1,2431	-,0831	160	17,96	18,3247	-,3647
11	1,16	1,1326	,0274	161	17,41	17,5339	-,1239
12	1,16	1,3294	-,1694	162	17,41	17,4513	-,0413
13	1,16	1,1268	,0332	163	17,41	17,2177	,1923
14	1,16	1,2438	-,0838	164	17,41	17,5152	-,1052

Case	CRCR	*PRED	*RESID	Case	CRCR	*PRED	*RESID
15	1,16	1,5614	-,4014	165	17,41	17,1853	,2247
16	1,16			166	17,41	17,5013	-,0913
17	1,16			167	17,41		
18	1,16	1,5602	-,4002	168	17,41	17,3571	,0529
19	1,16	1,1725	-,0125	169	17,41	17,0318	,3782
20	1,16	1,1048	,0552	170	17,41		
21	4,94	4,8750	,0650	171	17,41	17,4994	-,0894
22	4,94	4,7092	,2308	172	17,41	17,6986	-,2886
23	4,94	4,9618	-,0218	173	17,41		
24	4,94	5,2210	-,2810	174	17,41	17,3002	,1098
25	4,94	5,0658	-,1258	175	17,41	17,3101	,0999
26	4,94	4,8061	,1339	176	17,41	17,5081	-,0981
27	4,94			177	17,41	17,3442	,0658
28	4,94	4,8602	,0798	178	17,41		
29	4,94	5,4911	-,5511	179	17,41	17,3202	,0898
30	4,94	4,8008	,1392	180	17,41	17,8344	-,4244
31	4,94			181	13,72	13,9162	-,1962
32	4,94	5,1887	-,2487	182	13,72	13,0825	,6375
33	4,94			183	13,72	12,9531	,7669
34	4,94	5,3418	-,4018	184	13,72	14,3630	-,6430
35	4,94	4,7787	,1613	185	13,72	13,0417	,6783
36	4,94	5,1306	-,1906	186	13,72	13,0389	,6811
37	4,94			187	13,72	13,0867	,6333
38	4,94			188	13,72	14,1188	-,3988
39	4,94	5,2513	-,3113	189	13,72	14,1304	-,4104
40	4,94	4,7668	,1732	190	13,72	13,3758	,3442
41	11,41	10,7899	,6201	191	13,72	12,4664	1,2536
42	11,41	11,4425	-,0325	192	13,72	12,2920	1,4280
43	11,41	11,2980	,1120	193	13,72	13,0800	,6400
44	11,41	11,0942	,3158	194	13,72	13,3019	,4181
45	11,41			195	13,72	14,3883	-,6683
46	11,41	11,9006	-,4906	196	13,72	14,3330	-,6130
47	11,41	10,7839	,6261	197	13,72	13,7527	-,0327
48	11,41	11,8631	-,4531	198	13,72	14,3384	-,6184
49	11,41	11,4014	,0086	199	13,72	13,1887	,5313
50	11,41	11,4645	-,0545	200	13,72	14,3766	-,6566
51	11,41	11,1826	,2274	201	17,18	16,9498	,2302
52	11,41	11,2746	,1354	202	17,18	17,3628	-,1828
53	11,41	11,4579	-,0479	203	17,18	17,1701	,0099
54	11,41	11,4882	-,0782	204	17,18	17,5399	-,3599
55	11,41	11,7116	-,3016	205	17,18	17,1377	,0423
56	11,41	11,5362	-,1262	206	17,18	16,7925	,3875
57	11,41	11,0649	,3451	207	17,18	16,8939	,2861
58	11,41			208	17,18	17,6066	-,4266
59	11,41	11,6820	-,2720	209	17,18	17,2636	-,0836
60	11,41	10,7175	,6925	210	17,18	16,6684	,5116
61	16,13	16,5365	-,4065	211	17,18	17,2442	-,0642
62	16,13	15,4381	,6919	212	17,18	16,6364	,5436
63	16,13			213	17,18	16,1348	1,0452
64	16,13	16,8767	-,7467	214	17,18	17,5673	-,3873
65	16,13	16,2625	-,1325	215	17,18		
66	16,13			216	17,18	16,9893	,1907
67	16,13	16,1873	-,0573	217	17,18	17,1037	,0763
68	16,13	15,7029	,4271	218	17,18	17,2385	-,0585
69	16,13	16,0929	,0371	219	17,18	17,4409	-,2609
70	16,13			220	17,18	17,1400	,0400
71	16,13			221	12,43	12,6201	-,1901
72	16,13	16,6616	-,5316	222	12,43	12,9728	-,5428

Case	CRCR	*PRED	*RESID	Case	CRCR	*PRED	*RESID
73	16,13	16,7902	-,6602	223	12,43	12,7540	-,3240
74	16,13	16,3233	-,1933	224	12,43	12,2159	,2141
75	16,13	16,5349	-,4049	225	12,43	12,3712	,0588
76	16,13	15,9623	,1677	226	12,43	12,2584	,1716
77	16,13	16,2079	-,0779	227	12,43		
78	16,13	16,7493	-,6193	228	12,43	13,1073	-,6773
79	16,13	16,0523	,0777	229	12,43	13,2288	-,7988
80	16,13	15,5988	,5312	230	12,43	13,3186	-,8886
81	17,03	17,2505	-,2205	231	12,43		
82	17,03	16,9221	,1079	232	12,43	12,5651	-,1351
83	17,03	17,3486	-,3186	233	12,43	12,4274	,0026
84	17,03	16,5195	,5105	234	12,43	12,3668	,0632
85	17,03	16,9391	,0909	235	12,43	13,6183	-,1883
86	17,03	16,4717	,5583	236	12,43	12,9774	-,5474
87	17,03	16,8429	,1871	237	12,43	12,5384	-,1084
88	17,03			238	12,43	12,6489	-,2189
89	17,03	16,8604	,1696	239	12,43	13,1951	-,7651
90	17,03	17,2912	-,2612	240	12,43	12,9853	-,5553
91	17,03	17,2007	-,1707	241	24,98	24,5366	,4434
92	17,03	17,0533	-,0233	242	24,98	24,9823	-,0023
93	17,03			243	24,98	24,0536	,9264
94	17,03	16,2780	,7520	244	24,98	24,3508	,6292
95	17,03			245	24,98	25,1816	-,2016
96	17,03	16,5503	,4797	246	24,98	24,4211	,5589
97	17,03			247	24,98	25,0151	-,0351
98	17,03			248	24,98	24,7876	,1924
99	17,03	17,2714	-,2414	249	24,98	24,9233	,0567
100	17,03			250	24,98	24,2966	,6834
101	17,33	16,6064	,7236	251	24,98	24,2125	,7675
102	17,33	17,2168	,1132	252	24,98	24,5641	,4159
103	17,33	17,4762	-,1462	253	24,98	24,7390	,2410
104	17,33	17,9946	-,6646	254	24,98	25,1936	-,2136
105	17,33	17,2277	,1023	255	24,98	24,7338	,2462
106	17,33			256	24,98	25,0045	-,0245
107	17,33	16,4430	,8870	257	24,98	24,6103	,3697
108	17,33	17,7009	-,3709	258	24,98		
109	17,33	15,8541	1,4759	259	24,98	24,8564	,1236
110	17,33	16,8926	,4374	260	24,98		
111	17,33	17,2155	,1145	261	23,53	23,6280	-,0980
112	17,33	17,5770	-,2470	262	23,53	23,9451	-,4151
113	17,33	17,4703	-,1403	263	23,53	23,1895	,3405
114	17,33	17,1073	,2227	264	23,53	23,6048	-,0748
115	17,33	17,1413	,1887	265	23,53	24,5308	-,10008
116	17,33	16,4876	,8424	266	23,53	23,1912	,3388
117	17,33	18,1532	-,8232	267	23,53	23,1534	,3766
118	17,33	17,1053	,2247	268	23,53		
119	17,33			269	23,53		
120	17,33	17,4378	-,1078	270	23,53		
121	18,35			271	23,53	23,9635	-,4335
122	18,35	18,8149	-,4649	272	23,53	23,9133	-,3833
123	18,35	18,4029	-,0529	273	23,53	24,1478	-,6178
124	18,35	18,7058	-,3558	274	23,53	23,4818	,0482
125	18,35			275	23,53	23,9333	-,4033
126	18,35	18,0914	,2586	276	23,53	23,4631	,0669
127	18,35	18,0147	,3353	277	23,53	23,5096	,0204
128	18,35	18,4153	-,0653	278	23,53	23,4647	,0653
129	18,35	18,4896	-,1396	279	23,53	24,3348	-,8048
130	18,35	18,8195	-,4695	280	23,53	23,4630	,0670

Case	CRCR	*PRED	*RESID	Case	CRCR	*PRED	*RESID
131	18,35			281	28,34	28,3839	-,0439
132	18,35	18,3052	,0448	282	28,34	28,2703	,0697
133	18,35	18,4997	-,1497	283	28,34	28,5410	-,2010
134	18,35	18,4617	-,1117	284	28,34	28,6444	-,3044
135	18,35	18,3768	-,0268	285	28,34	28,6235	-,2835
136	18,35	18,5163	-,1663	286	28,34	28,4233	-,0833
137	18,35	18,9325	-,5825	287	28,34	28,4737	-,1337
138	18,35	18,5653	-,2153	288	28,34	28,3193	,0207
139	18,35	18,3360	,0140	289	28,34		
140	18,35	17,8936	,4564	290	28,34	28,6443	-,3043
141	17,96	18,5921	-,6321	291	28,34		
142	17,96	17,0075	,9525	292	28,34	28,1082	,2318
143	17,96	18,4599	-,4999	293	28,34		
144	17,96	18,5320	-,5720	294	28,34	28,3489	-,0089
145	17,96	17,8717	,0883	295	28,34	28,1406	,1994
146	17,96	18,1726	-,2126	296	28,34	28,3054	,0346
147	17,96	18,7058	-,7458	297	28,34	28,1742	,1658
148	17,96	17,8148	,1452	298	28,34		
149	17,96	18,6483	-,6883	299	28,34	28,3329	,0071
150	17,96	18,0014	-,0414	300	28,34	28,2503	,0897

En la siguiente tabla estadística los valores más significativos son, en la variable "*PRED*" (el valor de la estimación aplicando la ecuación de regresión obtenida), los valores de "*Min*", mínimo, y "*Max*", máximo, que se corresponden con las concentraciones menor y mayor que cabe esperar al aplicar la regresión. Razonablemente, si al aplicar esta ecuación se obtienen valores superiores al máximo o inferiores al mínimo, habría que concluir que este modelo no es aplicable a la muestra en estudio.

En la variable "*RESID*" (el valor de los residuales, ya definido), los valores de "*Mean*", promedio, que razonablemente debe tener un valor próximo a cero (en el caso de una distribución normal debe valer cero, como se especifica en el apartado III.1) y "*Std Dev*", la desviación estándar de los residuales, que es el parámetro que establece el error de la curva de regresión encontrada.

#### Residuals Statistics:

	Min	Max	Mean	Std Dev	N
*PRED	,9031	28,6444	16,1538	6,6476	257
*ZPRED	-2,2409	1,8674	,0176	,9845	257
*SEPRE	,0177	,1481	,0733	,0215	257
*ADJPRED	,9021	28,6708	16,1549	6,6475	257
*RESID	-1,1883	1,4759	-,0095	,4204	257
*ZRESID	-2,8617	3,5542	-,0230	1,0124	257
*SRESID	-2,7899	3,5978	-,0238	1,0249	257
*DRESID	-1,1883	1,5124	-,0106	,4326	257
*SDRESID	-2,7899	3,6946	-,0228	1,0309	257

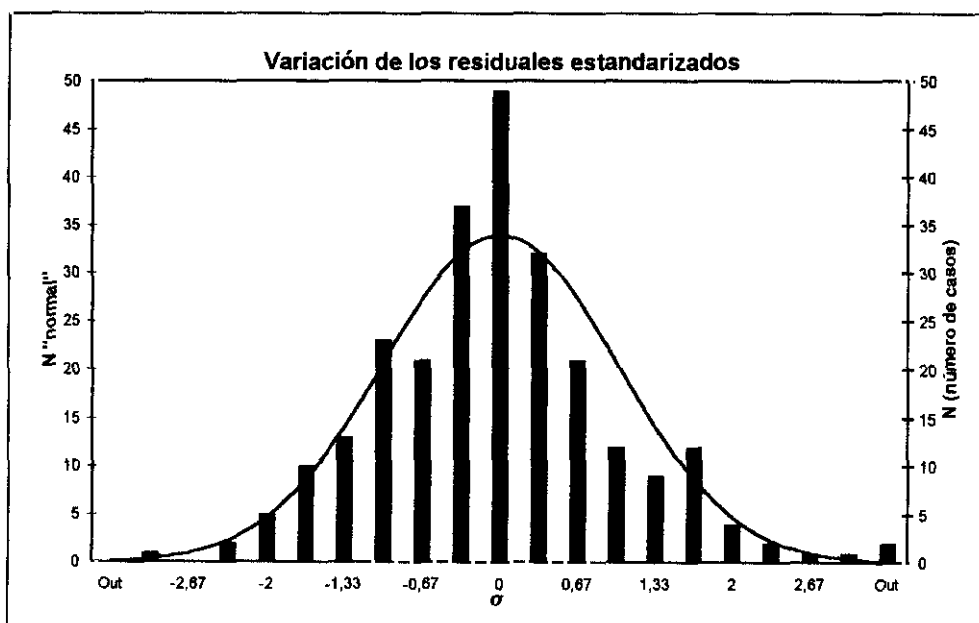
En la siguiente tabla se recogen los diez valores que más se apartan de la regresión (aparecen en la forma del residual estandarizado, para que los resultados que se ofrecen sean comparables entre si). Es un estimador de las diferencias máximas que se están cometiendo. La agrupación de

números próximos en la columna "**Cases**" debe estudiarse, ya que puede ser indicativo de que los datos de un patrón particular deben ser revisados.

#### Outliers - Standardized Residual

Case	*ZRESID
109	3,55420
192	3,43877
191	3,01884
235	-2,86169
213	2,51706
265	-2,40998
142	2,29373
243	2,23097
152	-2,16766
230	-2,13989

#### Histogram - Standardized Residual



Este histograma presenta la distribución de residuales, la curva en azul es la de la curva normal. En este caso, se observa que la distribución de los residuales se ajusta, razonablemente bien a la curva normal.

From Equation 1: 4 new variables have been created.

<u>Name</u>	<u>Contents</u>
PRE_1	Predicted Value
RES_1	Residual
LMCI_1	95% L CI for CRCR mean
UMCI_1	95% U CI for CRCR mean

```
agg out * /
BREAK patron crcr /
sim= MEAN (sii) /
crm= MEAN (cri) /
```



mn<sub>m</sub>= MEAN (m<sub>ni</sub>) /  
fem= MEAN (f<sub>ei</sub>) /  
nim= MEAN (n<sub>ii</sub>) /  
cum= MEAN (c<sub>ui</sub>) /  
mom= MEAN (m<sub>oi</sub>).

15 cases are written to the compressed active file.

A new (AGGREGATED) active file has replaced the existing active file.  
It contains 12 variables (including system variables).

list.

PATRON	CRCR	SIM	CRM	MNM	FEM	NIM	CUM	MOM
ACX-P01	1,16	363,82	297,71	88,43	10037,45	3,65	-231,90	948,77
ACX-P02	4,94	429,44	1381,12	21,37	10275,36	8,49	-213,36	464,09
ACX-P03	11,41	703,39	3219,92	123,56	9878,59	36,83	-184,91	274,95
ACX-P04	16,13	538,89	4630,17	2506,63	8071,34	60,26	851,03	31,12
ACX-P05	17,03	318,14	4891,08	1973,40	8359,21	96,98	873,09	52,30
ACX-P06	17,33	329,27	4994,85	1229,26	8702,48	167,02	570,51	269,83
ACX-P07	18,35	489,70	5202,52	268,38	8554,13	281,32	226,60	317,74
ACX-P08	17,96	1272,91	4753,69	225,71	7751,55	265,36	1363,37	367,44
ACX-P09	17,41	546,05	4403,35	155,21	7555,87	291,01	138,94	230,69
ACX-P10	13,72	592,35	3218,74	483,74	7308,17	282,73	112,73	153,40
ACX-P11	17,18	581,81	3905,65	214,83	6439,77	298,19	123,84	1446,46
ACX-P12	12,43	479,31	3267,77	166,74	7801,19	451,51	267,01	149,77
ACX-P13	24,98	1874,91	6841,03	292,67	6205,14	681,60	760,57	333,86
ACX-P14	23,53	2925,67	6619,24	151,16	6509,16	783,10	420,61	59,83
ACX-P15	28,34	724,97	7454,68	104,87	2915,84	1345,65	1666,04	2417,83

Number of cases read = 15

Number of cases listed = 15

```
com crsi = crm * sim.
com crcr2 = crm*crm.
com crmn = crm*mnm.
com crfe = crm*fem.
com crni = crm*nim.
com crcu = crm*cum.
com crmo = crm*mom.
com crcrsi = crm*crm*sim.
com crcrmn = crm*crm*mnm.
com crcrfe = crm*crm*fem.
com crcrcu = crm*crm*cum.
com crcrni = crm*crm*nim.
com crcrmo = crm*crm*mom.
com pred = 0.009115 * crm
           -0.001900 * nim
           -0.000744936 * cum
           -0.000000642634 * crcr2
           -0.000000140697 * crmn
           -0.000000535082 * crfe
           +0.00000000005613604 * crcrfe
           +0.00000000002743782 * crcrcu.
com res = crcr - pred.
com ici = crcr - 2 * 0.4204.
com ics = crcr + 2 * 0.4204.
```

lis patron crcr pred res ici ics.

The raw data or transformation pass is proceeding 15 cases are written to the compressed active file.

<b>PATRON</b>	<b>CRCR</b>	<b>PRED</b>	<b>RES</b>	<b>ICI</b>	<b>ICS</b>
ACX-P01/97	1,16	1,27	-,11	,32	2,00
ACX-P02/97	4,94	5,00	-,06	4,10	5,78
ACX-P03/97	11,41	11,38	,03	10,57	12,25
ACX-P04/97	16,13	16,26	-,13	15,29	16,97
ACX-P05/97	17,03	16,94	,09	16,19	17,87
ACX-P06/97	17,33	17,21	,12	16,49	18,17
ACX-P07/97	18,35	18,48	-,13	17,51	19,19
ACX-P08/97	17,96	18,10	-,14	17,12	18,80
ACX-P09/97	17,41	17,42	-,01	16,57	18,25
ACX-P10/97	13,72	13,54	,18	12,88	14,56
ACX-P11/97	17,18	17,13	,05	16,34	18,02
ACX-P12/97	12,43	12,90	-,47	11,59	13,27
ACX-P13/97	24,98	24,70	,28	24,14	25,82
ACX-P14/97	23,53	23,70	-,17	22,69	24,37
ACX-P15/97	28,34	28,33	,01	27,50	29,18

Number of cases read = 15    Number of cases listed = 15

En esta última parte, se expone la forma de obtener los intervalos de confianza para cada uno de los análisis de los elementos de interés en los materiales. La forma en que se procede es la siguiente, en primer lugar se calcula la media de las intensidades, a ellas se les aplican los coeficientes de regresión obtenidos y al resultado final, "PRED", se le calcula el intervalo de confianza del 95 % (más y menos dos veces la desviación estándar de los residuales). Finalmente, se tabulan los resultados.



## ***PARTE SEGUNDA***

### ***DESARROLLO Y RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN***



#### **IV. FABRICACIÓN DEL DISCO DE PATRONES DE ACEROS COMERCIALES**



#### **IV.- FABRICACIÓN DEL DISCO DE PATRONES DE ACEROS COMERCIALES.**

El primer objetivo a cubrir para optimizar el microanálisis de aceros, es el diseño, selección, caracterización y, por último, fabricación, de un conjunto de patrones que cumplan con los requisitos necesarios de homogeneidad química y estructural (Russ, 1.974; y Marinenko, 1.979). Además, se pretende cubrir un amplio rango de composiciones químicas.

Para cumplir las premisas expresadas anteriormente, se deben seleccionar, si existen y tienen la composición deseada, unos Patrones Primarios o Internacionales (éstos materiales se rigen por normas de referencia y su calibración se realiza por un centro de calibración exterior reconocido), o en su defecto, unos Patrones Secundarios que se deben analizar exhaustivamente para determinar su composición química. Estos materiales se utilizarán para realizar las curvas de calibrado.

Para conocer el estado microestructural de los aceros seleccionados, y por tanto conocer el grado en que se ajustan a los requerimientos especificados por Russ (1.974) y Marinenko (1.979), se ha realizado un estudio mediante metalografía óptica de cada patrón (según el procedimiento descrito en el apartado II.2.3). Este apartado es importante para conocer en qué medida son utilizables los materiales seleccionados.

En el diseño y fabricación del dispositivo, "Disco de Patrones", que contenga al conjunto de patrones seleccionados se ha tenido en cuenta la conveniencia de tener incorporado un dispositivo para medir el estado del haz de electrones en cada momento, utilizado como referencia.

Finalmente, las piezas de aceros se han mecanizado hasta un tamaño que permita su inclusión en el Disco de Patrones y se montaron en dicho disco, de forma que se mantiene la conductividad eléctrica del conjunto.



#### IV.1.- SELECCIÓN DE LOS ACEROS A EMPLEAR.

La selección de los aceros a utilizar como patrones se ha llevado a cabo intentando cubrir un amplio rango de concentraciones para los elementos **Si, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu y Mo**. Aunque, dentro de estos rangos amplios, algunos se estudian con mayor detenimiento. En la Tabla IV.1, se muestran los rangos estudiados para cada elemento.

Para obtener patrones con composiciones en estos intervalos se ha recurrido siempre que ha sido posible a aceros de estructura cristalina monofásica. En los casos en que esto no ha sido posible, se han seleccionado aceros bien caracterizados metalúrgicamente, en los que además se ha comprobado que su composición química es homogénea. También se han caracterizado las inclusiones y las fases presentes.

**TABLA IV.1. Rango de composiciones a estudiar.**  
**Concentraciones como porcentaje en masa.**

	<b>Si</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Mo</b>
<b>Máximo</b>	1,50	25,00	12,50	100,00	20,00	1,50	2,50
<b>Mínimo</b>	0,00	0,00	0,00	50,00	0,00	0,00	0,00

Se han seleccionado, siempre que ha sido posible, aceros con contenidos especialmente bajos en elementos, como **Al, S o Ti**, que tienden a formar las denominadas *inclusiones no metálicas* (compuestos que se originan en el proceso de Acería, que incluyen elementos como N, O, S, etc. y que no se disuelven en el acero con tratamientos termomecánicos). La presencia abundante de estas inclusiones, origina problemas en la homogeneidad microestructural necesaria para el estudio.

En principio, cuanto mayor número de patrones se utilicen, mejor se podrá definir la curva de calibrado, y por tanto, mayor será la exactitud de los resultados de los análisis. Sin embargo, por una parte los requisitos necesarios a nivel microestructural, y por otra parte el espacio disponible en el interior de la cámara portamuestras del microscopio SEM limitan esta posibilidad. Debido a las limitaciones antes citadas, se han seleccionado 15 aceros con composiciones comprendidas en los intervalos de la Tabla IV.1. Posteriormente, durante el avance de la investigación, se seleccionaron dos nuevos patrones para mejorar la curva de calibrado del cobre, ya que en el conjunto inicial sólo se incluía un patrón con contenido mayor de 0,5 %. Los nuevos patrones, llamados **CU 2** y **CU 3**, se estudiaron siguiendo la misma metodología y los mismos procedimientos que los seleccionados inicialmente.

## **IV.2.- ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ACEROS SELECCIONADOS.**

En principio, los aceros que se pueden seleccionar para su empleo como patrones para microanálisis se pueden clasificar en dos grupos, patrones internacionales o primarios y patrones secundarios.

Cuando los aceros son Patrones Internacionales, se admite que su composición es la que suministra la empresa que se encarga de su fabricación y certificación, si bien, alternativamente, en aquellos casos en los que existan diferencias entre los valores que facilita la empresa fabricante de estos patrones y los resultados obtenidos en instituciones independientes para la certificación del material, se puede considerar el valor promedio.

Cuando no se puede seleccionar un patrón primario de acero con la composición química deseada, es necesario seleccionar otros aceros que se emplean como patrones secundarios. En este caso, la composición química de estos aceros (que debe ser analizada cuidadosamente) debe ajustarse a las condiciones anteriormente enunciadas, es decir, la composición debe ser homogénea y deben tener niveles bajos de los elementos que forman inclusiones no metálicas.

### **IV.2.1.- PATRONES INTERNACIONALES.**

Para la construcción del Disco de Patrones se seleccionaron como patrones primarios muestras de los aceros BAS 61, BAS 452/1, BCS 290/2 y BAS 409/1.

En la Tabla IV.2 se muestran las composiciones certificadas de los Patrones Internacionales empleados.

Estos patrones son fabricados por Edgard Allen Steels Ltd. y su análisis certificado por el "*Boureau of Analysed Standards Ltd.*". En la Tabla aparecen las composiciones tal como son suministradas por la empresa que se encarga de su fabricación y certificación.

Cuando en los ensayos que se realizan en instituciones independientes para la certificación del material no se obtienen resultados con la necesaria repetibilidad y fiabilidad, el valor promedio se ofrece como orientativo, entre paréntesis.

**TABLA IV.2. Composición química de los aceros Internacionales empleados como patrones.**  
Concentraciones como porcentaje en masa.

	<b>BAS 61</b>	<b>BAS 452/1</b>	<b>BCS 290/2</b>	<b>BAS 409/1</b>
<b>C</b>	0,062	0,323	1,15	0,082
<b>Si</b>	0,42	0,055	0,34	1,46
<b>Mn</b>	0,78	1,30	12,5	0,44
<b>Sn</b>	--	0,094	--	--
<b>Ni</b>	6,26	0,19	0,29	3,06
<b>Cu</b>	(0,10)	0,22	(0,17)	0,048
<b>Cr</b>	15,20	0,067	0,16	0,94
<b>P</b>	0,016	0,035	0,042	0,025
<b>S</b>	0,016	0,017	0,019	0,021
<b>Mo</b>	--	0,054	(0,031)	0,65
<b>Ti</b>	--	0,031	--	--
<b>Co</b>	(0,040)	--	(0,35)	0,014
<b>V</b>	(0,03)	--	(0,02)	0,09
<b>As</b>	--	0,015	--	--

*Los Valores entre paréntesis son únicamente orientativos. Los Valores que no se presentan no han sido facilitados por el fabricante.*

#### **IV.2.2.- ANÁLISIS DE LOS PATRONES SECUNDARIOS.**

En aquellos casos en que no se pudo seleccionar un patrón de acero primario con la composición química deseada, fue necesario seleccionar otros aceros para ser empleados como patrones secundarios.

El resto de los aceros empleados (para ser utilizados como patrones secundarios), son aceros inoxidables comerciales que han sido seleccionados de acuerdo con su composición química para completar los rangos de composición que se han establecido en la Tabla IV.1. En la selección realizada para este juego de patrones se ha intentado cubrir, especialmente, los rangos más comunes de uso en este tipo de aleación.

Se han seleccionado aceros inoxidables porque suelen ser aceros intrínsecamente limpios, es decir, con contenidos muy bajos de inclusiones no metálicas, y generalmente monofásicos, por lo que a priori se constituyen en materiales ideales para ser empleados como patrones para microanálisis. La composición química de estos aceros ha sido certificada de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado II.2.2.

En la Tabla IV.3 se presentan los resultados obtenidos. La composición química de estos aceros se ajusta a las premisas enunciadas anteriormente, es decir, tienen niveles bajos de aquellos elementos que forman inclusiones no metálicas, y entre ellos se recogen los rangos analíticos de interés.

**TABLA IV.3. Análisis de Certificación de los Patrones Secundarios.**  
Concentraciones como porcentaje en masa.

Tipo Acero	AISI 410LM a	AISI 410LM b	AISI 410S	AISI 420	AISI 430	AISI 434	AISI 316
C	0,011	0,012	0,037	0,278	0,057	0,048	0,035
Si	0,27	0,31	0,43	0,45	0,32	0,34	0,27
Mn	0,86	0,52	0,51	0,83	0,37	0,30	1,15
Sn	0,008	0,013	0,010	0,007	0,008	0,011	0,005
Ni	0,38	0,82	0,14	0,15	0,16	0,18	10,69
Cu	0,07	0,07	0,07	0,04	0,04	0,10	0,23
Cr	11,03	11,16	12,25	13,42	16,32	16,36	17,06
P	0,022	0,022	0,022	0,017	0,022	0,025	0,030
S	0,002	0,002	0,002	0,003	0,002	0,004	0,002
Mo	0,004	0,06	0,02	0,003	0,005	1,00	2,21
Ti	0,005	0,00	0,00	0,007	0,006	0,006	0,001
Nb	0,001	0,00	0,00	0,001	0,001	0,003	0,017
Co	0,010	0,01	0,01	0,009	0,015	0,017	0,220
N	0,0140	0,0154	0,0277	0,0252	0,0333	0,0378	0,0443

Tipo Acero	AISI 304	AISI 304 L	AISI 310	CU 1	CU 2	CU 3	
C	0,043	0,020	0,043	0,030	0,025	0,054	
Si	0,38	0,38	0,98	0,39	0,40	0,34	
Mn	1,47	0,36	0,29	0,25	1,01	1,46	
Sn	0,015	0,011	0,007	0,016	0,013	0,015	
Ni	8,16	9,26	19,21	0,17	9,30	8,25	
Cu	0,25	0,19	0,05	1,43	0,71	1,47	
Cr	18,38	18,29	24,21	16,04	17,48	18,38	
P	0,038	0,025	0,022	0,019	0,026	0,031	
S	0,004	0,002	0,002	0,015	0,001	0,003	
Mo	0,329	0,281	0,10	0,01	0,24	0,19	
Ti	0,001	0,001	0,00	0,00	0,01	0,00	
Nb	0,004	0,002	0,01	0,00	0,013	0,00	
Co	0,156	0,274	0,26	0,02	0,152	0,01	
N	0,0597	0,0574	0,0207	0,0455	0,0301	0,0425	

Si, Mn, Sn, Ni, Cu, Cr, P, Mo, Ti, Nb y Co se han analizado por FRX. C, S y N se han analizado mediante analizadores automáticos LECO. Los análisis se realizaron de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado II.2.1.

#### IV.3.- ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA DE LOS ACEROS.

Con objeto de evaluar la microestructura de los materiales empleados como patrones, se procedió a preparar muestras metalográficas de cada uno de los aceros seleccionados, en el mismo estado en que han de ser empleados como patrones, sobre las muestras seleccionadas, se reveló la estructura con el reactivo adecuado en cada caso. El procedimiento empleado es el descrito en el apartado II.2.3.

Los aceros **AISI 304, 304L, 310, 316, CU 2 y BCS 290/2** presentan una estructura **Austenítica** de grano maclado. En estas estructuras no se observa la presencia de otras fases y el nivel de inclusiones no metálicas es insignificante (ver las fotomicrografías de las Figuras IV.1 y IV.2). Estos aceros cumplen perfectamente los requisitos para su utilización como patrones.

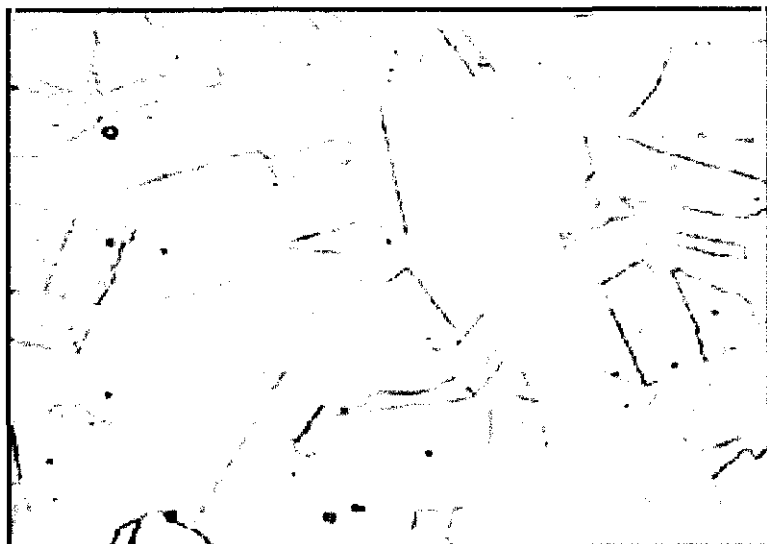


Figura IV.1.

X 675

**Aceros AISI 304, 304L, 310, 316, CU 2:**

*Esta estructura consiste en una red de granos **austeníticos** maclados como resultado de un tratamiento térmico de hipertemple. Revelado de la estructura de acuerdo con la sección II.2.3.b.4.*



Figura IV.2.

X 675

**Acero BCS 290/2:**

*La estructura consiste en granos **austeníticos** maclados que presentan bandas de deslizamiento por efecto de la deformación. El revelado se realizó de acuerdo con la sección II.2.3.b.2.*

En el caso del **BCS 290/2**, el nivel de **S** está relativamente alto, sin embargo, esto no debe ser problema, ya que siguiendo el método de trabajo habitual en SEM-EDS, si aparece una inclusión de tipo **Sulfuro**, inmediatamente se puede cambiar la zona de la que se están recogiendo las intensidades; o si se está realizando un barrido multipunto, simplemente rechazar ese punto. No obstante, será necesario prestar una atención especial cuando se emplee este patrón.

La estructura del acero **CU 3** (en la micrografía de la Figura IV.3) consiste en granos **austeníticos** maclados con abundantes alineaciones de *ferrita delta* y pronunciada textura de laminación. En este caso, el acero es apto para su uso como patrón ya que la diferencia en composición química entre las fases austenita, mayoritaria, y ferrita, muy minoritaria, es prácticamente despreciable.

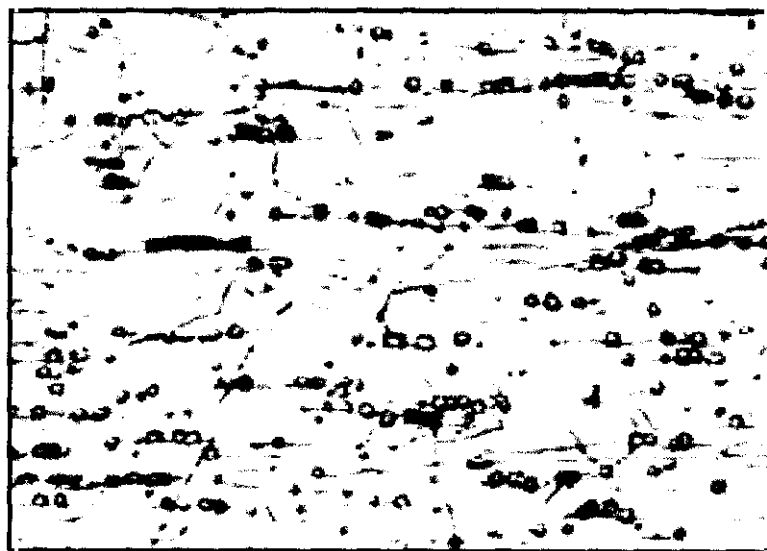


Figura IV.3.

X 675

**Acero CU 3:**

La estructura consiste en granos **austeníticos** maclados con abundantes alineaciones de *ferrita delta* y pronunciada textura de laminación. Revelado de la estructura siguiendo las instrucciones de la sección II.2.3.b.4.

Los aceros **Ferríticos**, es decir, **AISI 410LM a y b, 410S, 420, 430, 434, BAS 61 y BAS 409/1**; presentan cantidades variables de **Carburos**, estos carburos tienen una fórmula general del tipo  $M_{23}C_6$  siendo **M** cualquiera de los metales de la aleación. Generalmente, **M** suele ser mayoritariamente **Cr**. El tamaño de estos **Carburos** es habitualmente menor de 1  $\mu m$ . Las estructuras más típicas de estos materiales se ofrece en las micrografías de las Figuras IV.4 a IV.8.

En estos casos en que el material presenta este tipo de heterogeneidad microscópica, que además son partículas de un tamaño tan pequeño, si se pretende obtener datos que sean representativos de la composición del material, es mejor ofrecer los resultados como la media de un grupo de valores entre los que puede haber una dispersión relativamente alta para alguno de los elementos.

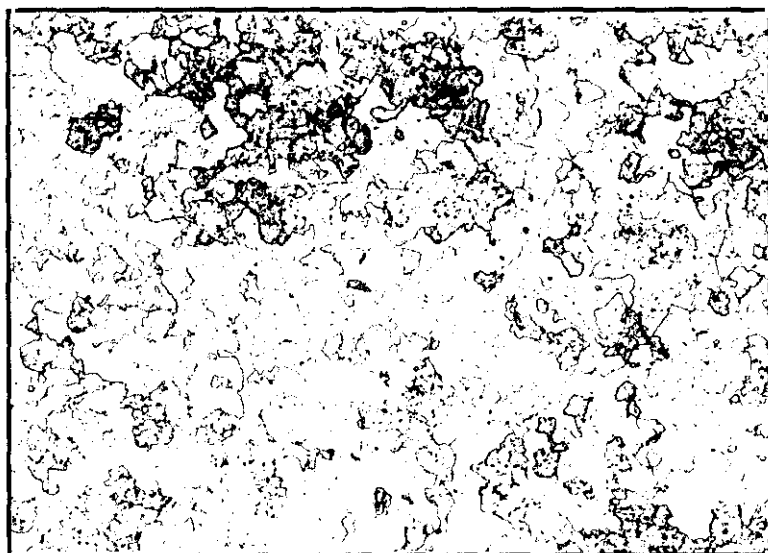


Figura IV.4.

X 135

**Aceros AISI 410LM, AISI 410S:**

La estructura está formada por una red **ferrítica** con numerosas partículas de **carburo de cromo** dispersas en la matriz. Revelado de la estructura según las instrucciones de la sección II.2.3.b.1.

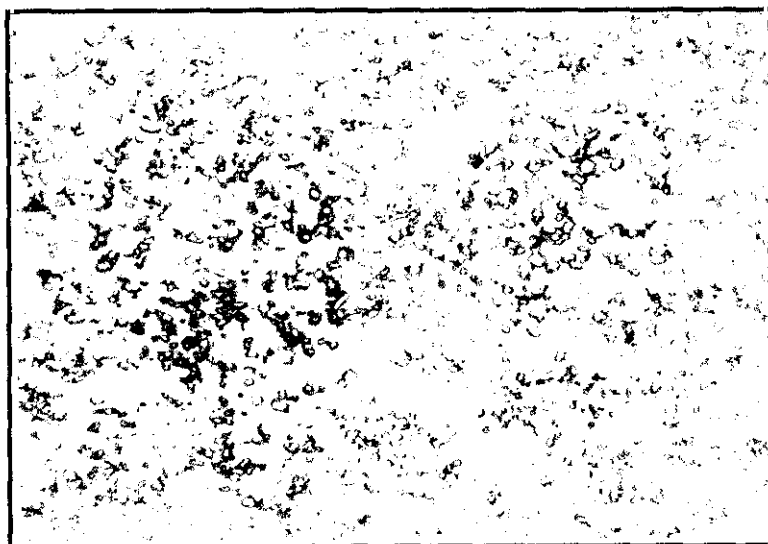


Figura IV.5.

X 675

**Acero AISI 420:**

La estructura está formada por una red **ferrítica** con abundantes partículas de **carburo de cromo** dispersas en la matriz. Revelado de la estructura según la sección II.2.3.b.1.

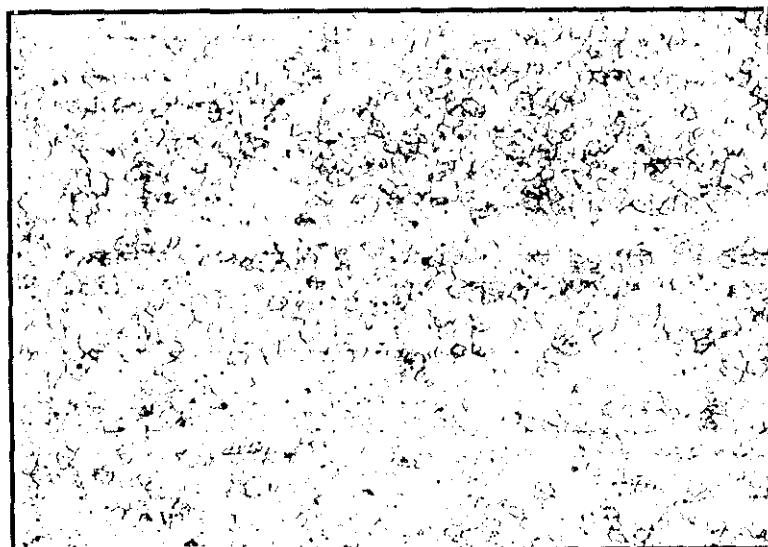


Figura IV.6.

X 135

**Aceros AISI 430, AISI 434:**

La estructura está formada por una red **ferrítica** con partículas de **carburo de cromo** dispersas en la matriz. A veces en estos materiales se observan alineaciones en el centro del espesor que son restos de textura de laminación. Revelado de la estructura según las instrucciones de la sección II.2.3.b.1.

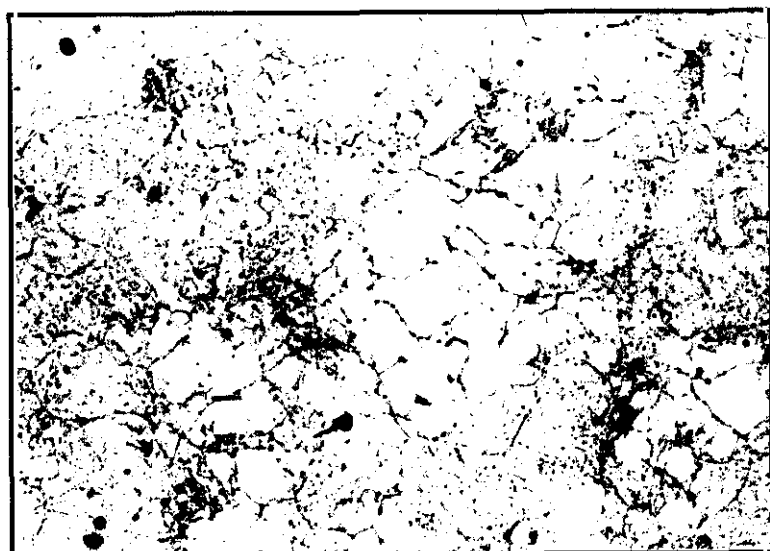


Figura IV.7.

X 135

**Acero BAS 61:**

La estructura presenta una red de granos **ferríticos** en los que se hayan dispersos, de forma muy heterogénea, las partículas de carburos formando "nubes". Revelado de la estructura siguiendo la sección II.2.3.b.1.

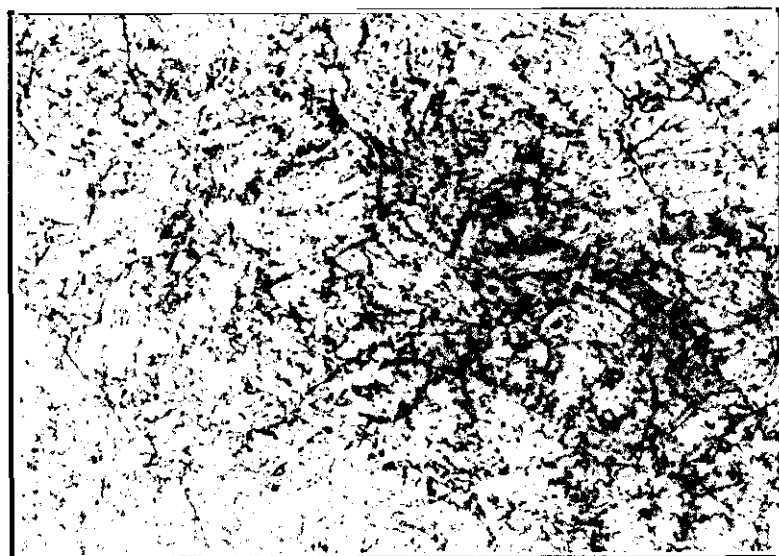


Figura IV.8.

X 675

**Acero BAS 409/1:**

La estructura consiste en una fina dispersión de partículas de carburos en una matriz **ferrítica**. Revelado de la estructura según el procedimiento de la sección II.2.3.b.3.

El acero **BAS 452/1** presenta una estructura en la que están presentes **Ferrita** junto con dos tipos de **Perlita** (micrografía de la Figura IV.9). En este caso, tendremos los mismos problemas que se han comentado para el caso de los aceros ferríticos, pero aún habrá mayor dispersión en los resultados que se obtengan. A pesar de los inconvenientes, este acero ha sido seleccionado por ser el único disponible con un contenido bajo en **Mn** y prácticamente nulo en **Cr**.

Por último, el acero **CU 1** presenta una microestructura constituida por **Ferrita** y **Martensita** (en la micrografía de la Figura IV.10). A pesar de ser una estructura bifásica, en este caso ambas fases tienen una composición química prácticamente indistinguible. Este hecho se debe a que a la temperatura de austenización, coexisten ferrita y austenita con la misma composición química; posteriormente, durante el enfriamiento rápido, la austenita se transforma en



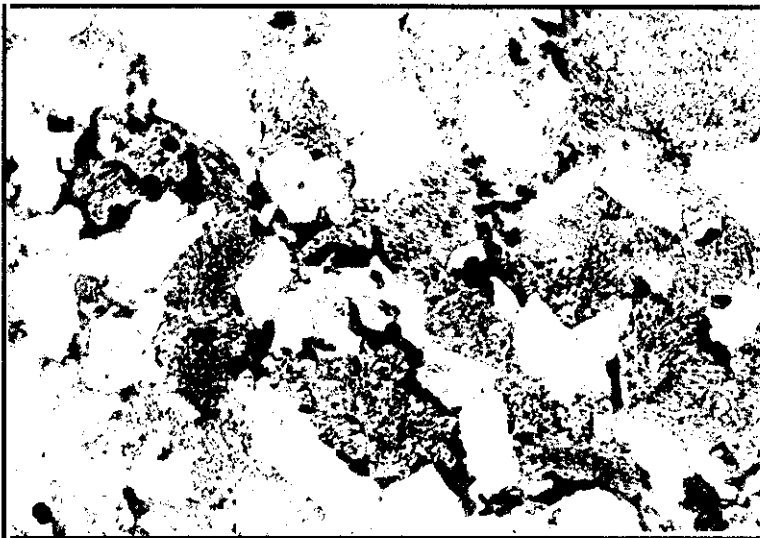


Figura IV.9.

X 675

**Acero BAS 452/1:**

La estructura consiste en áreas blancas de **ferrita** y áreas de **perlita globular** (gris), junto a **perlita laminar** muy fina (negro, debido a su pequeño tamaño). El Revelado de la estructura se ha realizado siguiendo el procedimiento de la sección II.2.3.b.3.

martensita mediante un mecanismo adifusional (la fase que a alta temperatura es austenita, durante el enfriamiento sufre un reordenamiento de los átomos en sus posiciones sin que en el ámbito analítico puedan medirse variación en la composición química, resultando a baja temperatura una nueva fase, la martensita).

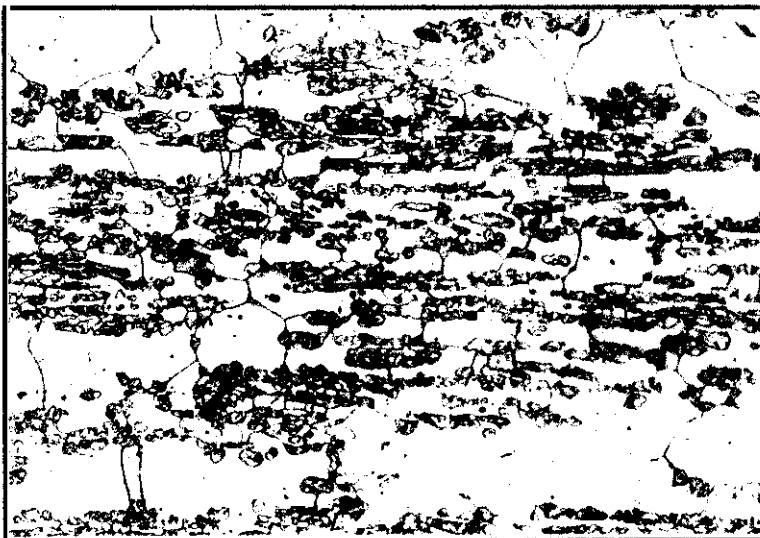


Figura IV.10.

X 135

**Acero CU 1:**

Aparece una estructura de **ferrita** y **martensita** por enfriamiento en agua desde la temperatura de austenización. Revelado de la estructura de acuerdo con las instrucciones de la sección II.2.3.b.1.

#### IV.4.- DISEÑO Y FABRICACIÓN DEL DISCO DE PATRONES.

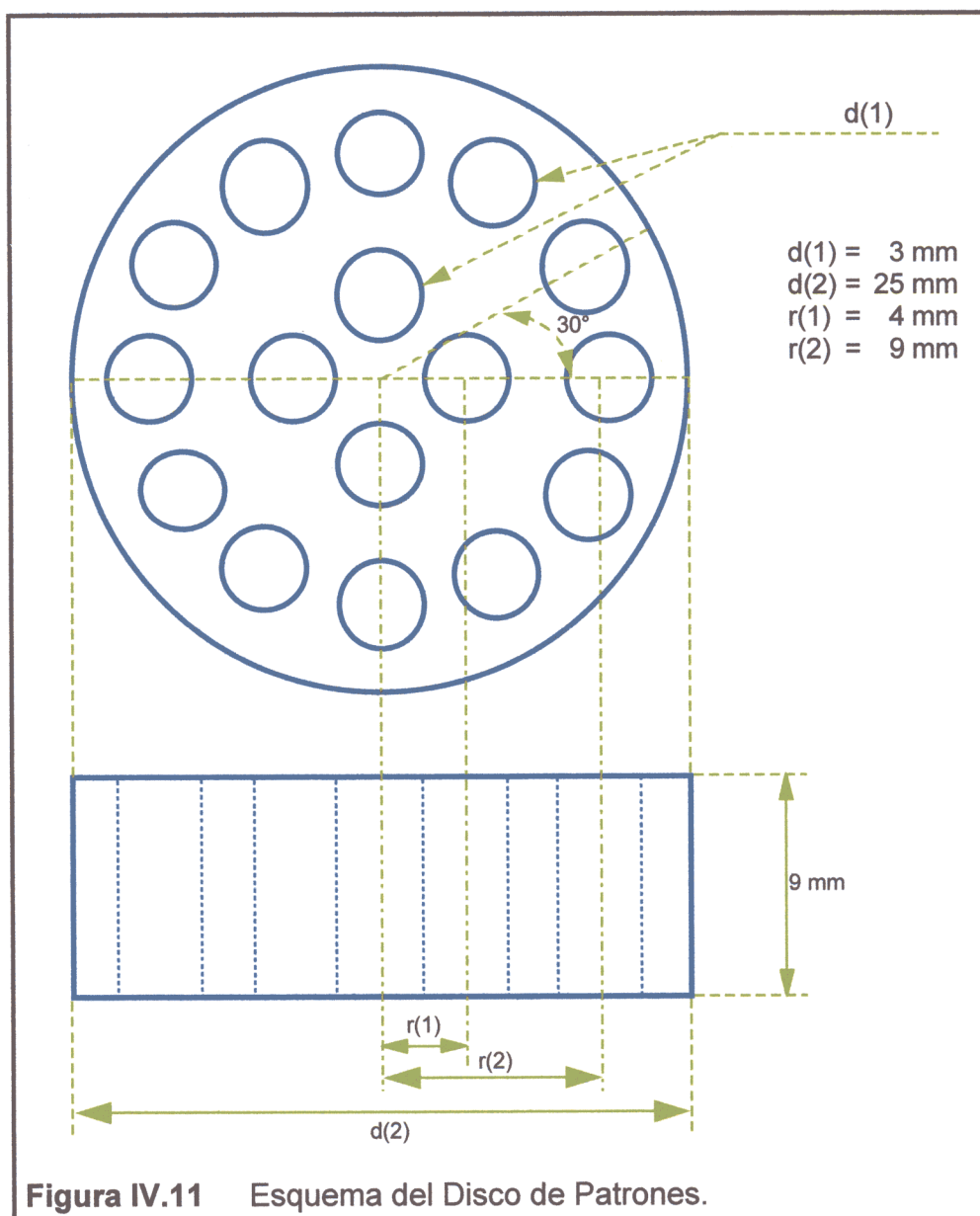
Las características fundamentales que debe cumplir este dispositivo, son:

- 1.- Que sea capaz de contener un número de patrones cuanto más grande mejor, junto con un dispositivo de medida independiente del estado del haz de electrones (intensidad de corriente). De esta forma, se asegura que todas las medidas se hacen en unas condiciones iguales para todos ellos, y además estas condiciones se pueden medir.
- 2.- El dispositivo debe tener un tamaño tan pequeño como sea posible. Esta condición viene impuesta, en primer lugar, por el tamaño de la cámara portamuestras del microscopio SEM teniendo en cuenta, además, que el tamaño de este dispositivo debe permitir que se pueda manejar cómodamente en el interior de ella. Además, es muy conveniente para el estudio que todas las medidas se realicen haciendo incidir el haz de electrones perpendicularmente sobre la muestra. Finalmente, si fuera necesario inclinar el conjunto de patrones en el interior de la cámara portamuestras, la movilidad se vería gravemente restringida por el tamaño.
- 3.- El material empleado para la fabricación del dispositivo no debe producir interferencias (por fluorescencia o radiación dispersa) sobre las medidas que se lleven a cabo.
- 4.- Puesto que se está irradiando la superficie con un haz de electrones, el dispositivo que contenga al conjunto de patrones debe ser buen conductor de la electricidad, para evacuar el exceso de electrones.

Teniendo en cuenta los requisitos anteriores, se ha diseñado un dispositivo con forma de disco de 25 mm de diámetro y 9 mm de altura con huecos de 3 mm de diámetro para contener a los distintos patrones (ver apartado II.2.4.1). En la Figura IV.11 se adjunta un esquema con las medidas de este dispositivo.

El disco se ha fabricado en **Titanio**, un elemento que no interfiere y que presenta buena conductividad eléctrica.

La **Jaula de Faraday** es el dispositivo que permite la medida de la intensidad de corriente que incide sobre los patrones (o la muestra), en cualquier momento. Se ha fabricado en el disco de acuerdo con lo descrito en el apartado II.2.4.2.2. Esta **Jaula de Faraday** se conecta a un dispositivo exterior de medida de intensidad de corriente con que cuenta el microscopio SEM.



Las piezas de acero, que van a ser utilizadas como patrones, han sido mecanizadas, introducidas en el disco y fijadas al mismo de acuerdo con el apartado II.2.4.2.1.

El acabado final del **Disco de Patrones** se ha llevado a cabo de acuerdo con el apartado II.2.4.3. En la Figura IV.12 aparece el **Disco de Patrones** con su aspecto final.

En la Figura IV.13 y Tabla IV.4 se muestran un esquema del **Disco de Patrones**, indicando la posición de cada uno de ellos, así como sus composiciones químicas y su identificación de acuerdo con la Norma Europea, entre paréntesis. Sólo se han utilizado dos decimales, porque de esta forma se obtienen los datos de los microanálisis, es decir, que la precisión de la medida de la composición química es de  $\pm 0,01 \%$ . Por tanto, no es significativo que la

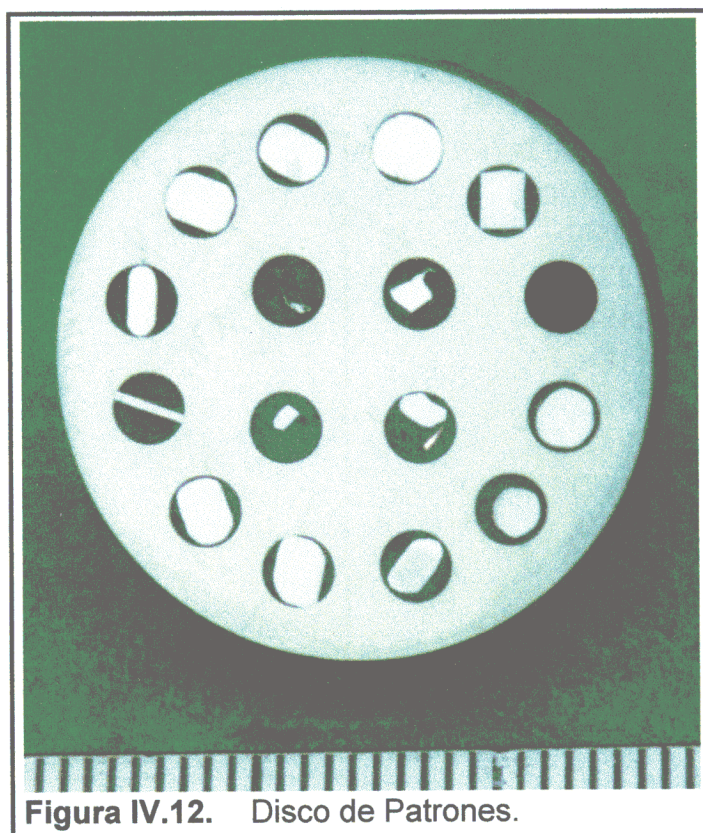


Figura IV.12. Disco de Patrones.

composición del material de referencia se conozca con una precisión de milésimas, es decir, si, por ejemplo, el contenido en *cromo* de un *material A* es de 5,436 y de otro *material B* es de 5,443, tanto al microanalizar *A* como *B* aspiramos a obtener un resultado ideal de 5,44; más correctamente, se aspira a obtener un valor entre 5,43 y 5,45; es decir, en lo que respecta al *cromo* son iguales.

También se han incluido en la Tabla IV.4 las composiciones de los patrones **CU 2** y **CU 3**, que no están incluidas en el **Disco** porque se incluyeron en la Regresión después de la construcción del Disco.

El equipo de EDS utilizado está equipado con una ventana de **Be**, por lo que no se recogen rayos X de elementos más ligeros que el **Na**. En consecuencia no se utilizarán los datos de **C** y **N**. Hay que considerar que los contenidos en estos elementos son, en la mayoría de los casos, inferiores al límite de detección general de esta técnica, en torno al 0,1 % en masa (aunque el límite de detección para los ligeros es aún mayor y está en torno al 1 %). En caso de emplearse un sistema cuyo detector tenga una ventana que permita el análisis de elementos ligeros, es necesario tener en cuenta que la señal de carbono que se observe se debe, mayoritariamente, al recubrimiento gráfico que se pone sobre la superficie. Asimismo, el microanálisis en general ofrece resultados bastante deficientes cuando se trata de concentraciones por debajo de 0,1 % en masa, por tanto, no se considerarán concentraciones inferiores a ésta.

## COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS PATRONES

- 1.- Jaula de Faraday.
- 2.- AISI 410LM a (EN 1.4003).
- 3.- AISI 410LM b (EN 1.4003).
- 4.- AISI 410S (EN 1.4000).
- 5.- AISI 420 (EN 1.4028).
- 6.- AISI 430 (EN 1.4016).
- 7.- AISI 434 (EN 1.4113).
- 8.- AISI 316 (EN 1.4401).
- 9.- AISI 304 (EN 1.4301).
- 10.- AISI 304L (EN 1.4307).
- 11.- AISI 310.
- 12.- CU 1 (EN 1.4016).
- 13.- BAS 61.
- 14.- BAS 452/1 (EN 1.5066).
- 15.- BCS 290/2 (EN 1.3802).
- 16.- BAS 409/1.
- CU 2 (EN 1.4307).
- CU 3 (EN 1.4301).

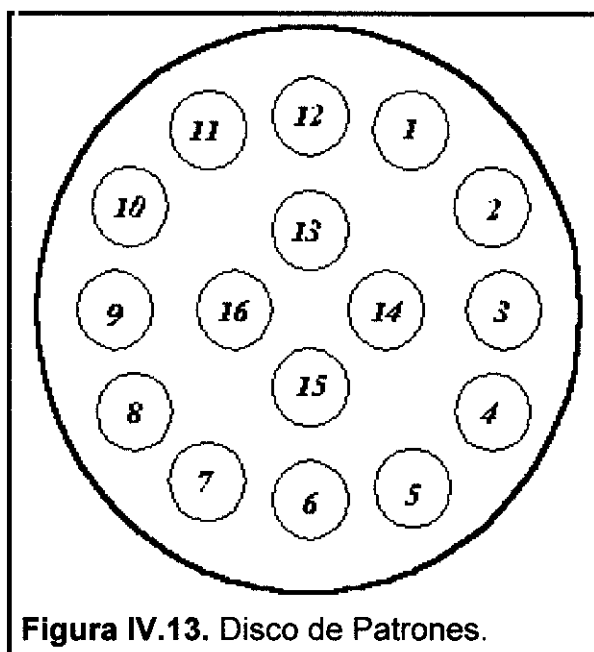


Figura IV.13. Disco de Patrones.

TABLA IV.4. Composición química de los Patrones.  
Concentraciones como porcentaje en masa.

Identific.	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo	C	N	Co
410LM a	0,27	11,03	0,86	87,34	0,38	0,07	0,00	0,01	0,01	0,01
410LM b	0,31	11,16	0,52	87,02	0,82	0,07	0,06	0,01	0,02	0,01
410S	0,43	12,25	0,51	86,51	0,14	0,07	0,02	0,04	0,03	0,01
420	0,45	13,42	0,83	84,78	0,15	0,04	0,00	0,28	0,02	0,06
430	0,32	16,32	0,37	82,67	0,16	0,04	0,00	0,06	0,03	0,01
434	0,34	16,36	0,30	81,59	0,18	0,10	1,00	0,05	0,04	0,02
316	0,27	17,06	1,15	68,06	10,69	0,23	2,21	0,04	0,04	0,22
304	0,38	18,38	1,47	70,73	8,16	0,25	0,33	0,04	0,06	0,16
304L	0,38	18,29	1,36	69,87	9,26	0,19	0,28	0,02	0,06	0,27
310	0,98	24,21	0,29	54,84	19,21	0,05	0,10	0,04	0,02	0,26
CU 1	0,39	16,04	0,25	81,61	0,17	1,43	0,01	0,03	0,05	0,02
BAS 61	0,42	15,20	0,78	77,14	6,26	0,10	0,00	0,06	--	0,04
BAS 452/1	0,06	0,07	1,30	97,79	0,19	0,22	0,05	0,32	--	--
BCS 290/2	0,34	0,16	12,50	85,01	0,29	0,17	0,03	1,15	--	0,35
BAS 409/1	1,46	0,94	0,44	93,31	3,06	0,05	0,65	0,08	--	0,01
CU 2	0,40	17,48	1,01	70,66	9,30	0,71	0,24	0,02	0,03	0,15
CU 3	0,34	18,38	1,46	69,81	8,25	1,47	0,19	0,05	0,04	0,01

- 1.- La concentración de Hierro que aparece en la Tabla ha sido calculada por diferencia.
- 2.- Los elementos que se muestran a la derecha de la Tabla (en cursiva) no se emplean en el Microanálisis.
- 3.- Los patrones CU 2 y CU 3 no se encuentran el Disco, tal como se explica en el texto.

#### IV.5.- PATENTE DEL DISCO DE PATRONES.

Como se indica en la introducción, en los apartados I.6 y I.7, no existen en el mercado actual conjuntos de patrones de aleaciones especialmente estudiados para su empleo bajo un haz de electrones, en un sistema de microanálisis. La realización de este dispositivo es, por tanto, una novedad. El interés de la misma se basa principalmente en el estudio de caracterización que permite una interpretación correcta de los resultados que se observen. Además, durante el montaje del conjunto, se tuvieron en cuenta algunos aspectos operativos como el empleo de titanio en el soporte, que no se encuentra entre los elementos de las aleaciones y el recubrimiento con carbono que, por una parte, homogeneiza el acabado y la conductividad superficial y, por otra, preserva de la oxidación a las aleaciones más sensibles.

Este **Disco de Patrones** ha sido patentado para su empleo en el microanálisis cuantitativo de aleaciones de base hierro (Fernández de Castillo, Botella y Almagro, 1.995).

En la memoria de esta patente se reivindica la novedad de un nuevo enfoque en el microanálisis cuantitativo de rayos X por dispersión de energías, y la necesidad de contar con un dispositivo que permita no sólo evaluar la calidad de los resultados que se obtienen con un determinado equipo SEM-EDS, sino también optimizarlo y calibrarlo para obtener los mejores resultados posibles con las técnicas de cuantificación actuales. Este disco de patrones puede también ser empleado para la construcción de curvas de calibrado para alguno, o varios, de los elementos de la aleación.

El desarrollo de la patente se ha llevado a cabo para los aceros, ya que, la investigación en estas aleaciones presenta un mayor interés para la Industria y Centros de Investigación asociados, a los que fundamentalmente se dirige el objeto de la patente. Otro criterio fundamental ha sido que se tratan de materiales cuya metalurgia es bien conocida y que representa un estímulo para la investigación analítica cómo afrontar nuevas soluciones a problemas de interferencia clásicos como son el análisis de Cr/Mn/Fe o bien Ni/Cu, en la misma aleación.

La patente fue finalmente aceptada con fecha 4 de diciembre de 1.998 y publicada en el Diario Oficial de la Oficina Española de Patentes en su número del 1 de Febrero de 1.999.



**V.- OPTIMIZACIÓN DE UN SEM-EDS  
PARA EL MICROANÁLISIS**





## **V.- OPTIMIZACIÓN DE UN SEM-EDS PARA EL MICROANÁLISIS.**

En primer lugar para llevar a cabo la optimización del sistema es necesario fijar qué variables físicas y geométricas del equipo se van a estudiar, y cuales se han de mantener constantes durante toda la investigación.

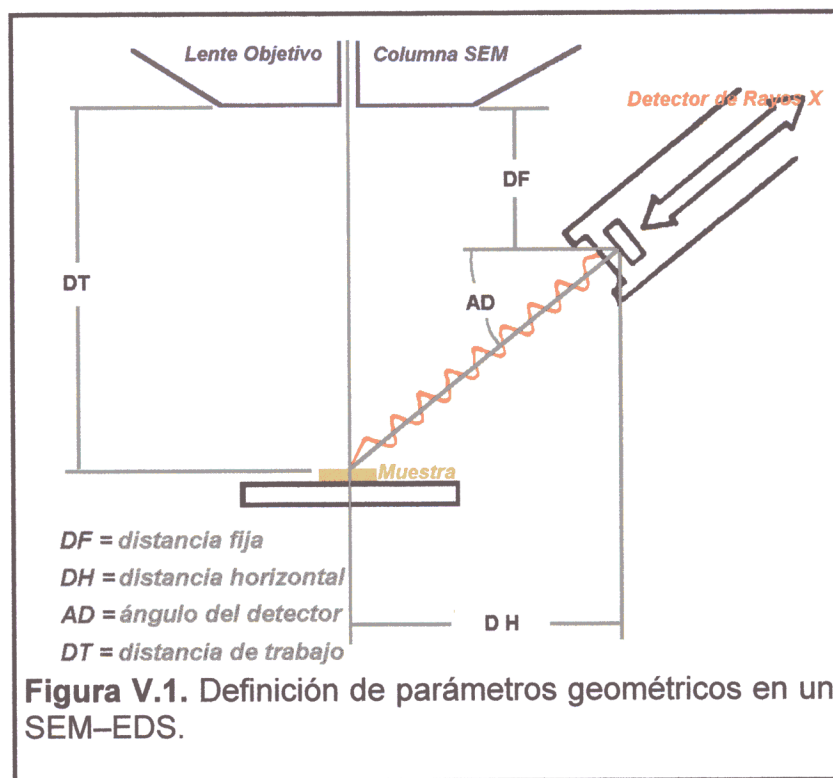
A continuación, se seleccionaron los rangos de variación en que se han estudiado las variables electrónicas del sistema, sobre la base de los valores de utilización más frecuentes. Seguidamente, se realizó la adquisición de intensidades netas para cada condición de las variables estudiadas, según el método de trabajo diseñado. Para finalizar este apartado, el estudio fue completado analizando la influencia de cada variable en torno a los valores óptimos encontrados para cada una de ellas independientemente.

Utilizando los métodos actuales, como se ha descrito en el apartado 1.5, para el microanálisis SEM-EDS se obtienen resultados semicuantitativos mediante el uso de algoritmos matemáticos, a partir de las intensidades de los rayos X de los elementos presentes. Teniendo una sustancia patrón muy parecida a la que se pretende analizar, el análisis se hace adquiriendo espectros de patrón y problema en las mismas condiciones y se obtiene la composición química del problema por comparación de las intensidades adquiridas. En estos casos, la corrección de efecto matriz no es necesaria porque se supone la misma en el patrón y el problema. Ya se cita en el apartado 1.6 que los patrones, con garantías para actuar de esta manera, no son fáciles de encontrar.

Una vez construido el Disco que contiene a un conjunto de patrones que cubren un rango de composiciones químicas típicas en aceros de baja y alta aleación, para conseguir un conjunto de condiciones óptimas de adquisición de los espectros, se revisaron las variables físicas, geométricas y electrónicas que influyen en el microanálisis, fijándose las variables físicas y geométricas, que no forman parte de esta investigación, y se estudió cómo afectan las variables electrónicas al error y la repetibilidad en la adquisición de intensidades. De este estudio, se obtuvo un método de trabajo en la adquisición de espectros que ha sido utilizado en los trabajos posteriores.

### V.1.- DESCRIPCIÓN DE LAS CONDICIONES FÍSICAS Y GEOMÉTRICAS DEL SISTEMA.

Las condiciones físicas y geométricas del sistema vienen determinadas fundamentalmente por la configuración del acoplamiento Microscopio–Espectrómetros, decididas por los fabricantes respectivos (Hitachi, 1.986; KEVEX, Corp, 1.986). Así, por ejemplo, el ángulo de toma (o ángulo de entrada) del detector, medido como el ángulo que forma la normal a la superficie del detector respecto a la normal al haz de electrones, es de  $20^\circ$  y no es posible cambiarlo; en el esquema de Figura V.1 se puede observar el significado de algunos de estos parámetros.



En general, se han seguido las recomendaciones de los fabricantes para fijar la geometría del sistema para el microanálisis (Hitachi, 1.986; KEVEX Corp, 1.986; Wong, 1.988). La distancia de trabajo (distancia entre la pieza polar del microscopio y la muestra) es de 35 mm. En estas condiciones, la distancia entre el punto de incidencia del haz de electrones y la superficie del detector son 41,70 mm. El ángulo de inclinación de la muestra respecto a la normal al haz de electrones es de  $0^\circ$ . La superficie del detector es de  $30 \text{ mm}^2$ .

A partir de los parámetros anteriores, el sistema determina, en cada momento, el ángulo sólido visto por el detector. Con este valor se efectúan diversos

cálculos para modelar la forma de la onda que utiliza en la eliminación del ruido de fondo (KEVEX Corp, 1.987; Geiss, 1.988).

Además, los aumentos para adquirir los espectros se han fijado en 2.500. Esta ampliación es suficiente para observar los granos de fases minoritarias que puedan estar presentes y que sean necesarios analizar. En resumen, los parámetros fijados han sido los de la Tabla V.1.

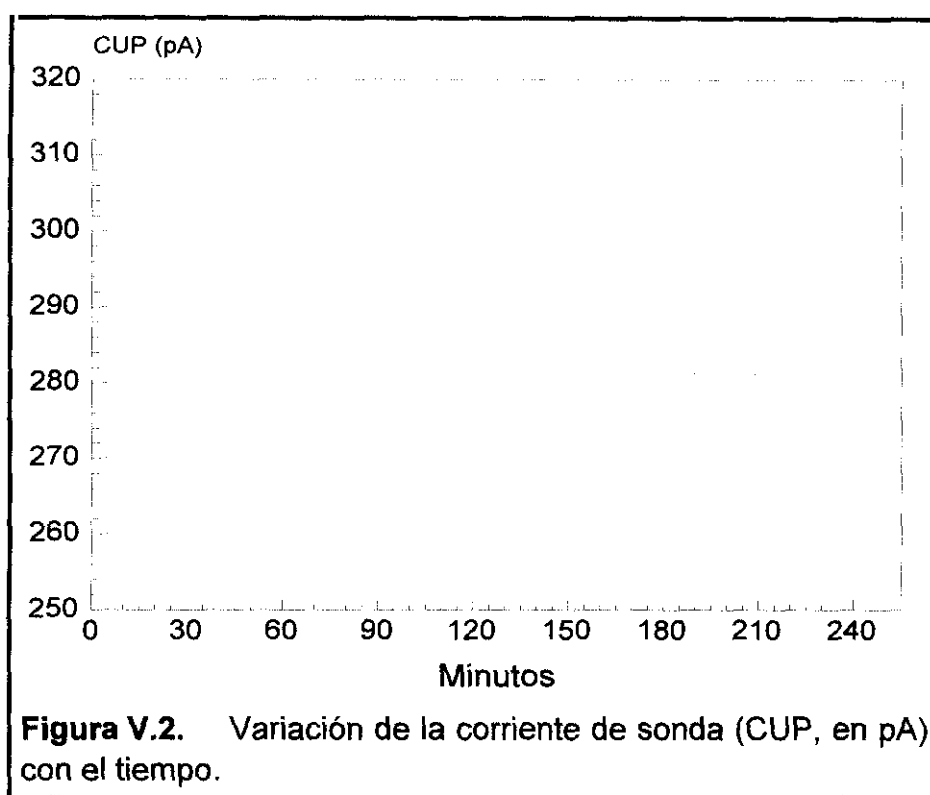
**TABLA V.1. Características del Detector y Parámetros Geométricos fijados en el sistema.**

<b>Superficie activa del Detector</b>	<b>30 mm<sup>2</sup></b>
<b>Tipo de ventana, espesor</b>	<b>Berilio, 8 µm</b>
<b>Resolución (FWHM a 5,898 keV)</b>	<b>155 eV (máximo)</b>
<b>Ángulo del Detector</b>	<b>20°</b>
<b>Distancia de Trabajo</b>	<b>35 mm</b>
<b>Distancia Fija</b>	<b>18,92 mm</b>
<b>Distancia Horizontal</b>	<b>37,16 mm</b>
<b>Inclinación de la muestra</b>	<b>0°</b>
<b>Aumentos</b>	<b>2.500</b>

## V.2.- ESTABILIDAD DEL HAZ DE ELECTRONES.

Para poder evaluar la influencia de cada una de las variables electrónicas sobre la intensidad de los rayos X generados por los electrones en la muestra a analizar, es necesario que esta radiación se haya producido de forma homogénea y constante; para ello, se requiere que la intensidad de la corriente de electrones incidente sobre la muestra sea constante a lo largo del tiempo que dure el análisis.

La estabilidad en la emisión de electrones se mide situando el haz sobre la **Jaula de Faraday** que lleva incorporada el **Disco de Patrones**. Se toma el valor de la densidad de corriente (CUP) cada 30 s; de esta forma se construye la curva de Emisión frente al Tiempo (Figura V.2).



En ella se observa que a partir de **90** minutos la oscilación de la corriente se mantiene inferior al 2 %. Es necesario que se realice esta medida cada vez que se cambia el filamento aunque, habitualmente, se obtienen resultados muy similares en todos los casos.

En el presente estudio se considera que el haz de electrones se mantiene estable a partir de los 90 minutos de comenzar la emisión.

### V.3.- ESTUDIO DE LAS VARIABLES ELECTRÓNICAS DEL SISTEMA.

Las variables electrónicas que influyen más directamente en el proceso de producción-recepción-conversión a señal de una radiación X y que son susceptibles de ser cambiadas por el usuario son:

- Constante de tiempo del analizador multicanal (**TC**).
- Potencial de aceleración del haz de electrones (**AV**).
- Densidad de entrada de rayos X al detector (**XRED**).
- Tiempo de adquisición de espectros (**AT**).

Las variables electrónicas afectan a la forma, la resolución y la relación señal-ruido de los picos de intensidad de los elementos presentes. Una determinada configuración de estas variables influye en gran medida en el tiempo total de análisis. Con la optimización de este conjunto de variables se pretende mejorar la resolución de los espectros que se obtienen, permitiendo a su vez que el tiempo total de análisis empleado se mantenga dentro de unos límites "razonables" (Almagro, 1.996).

#### V.3.1.- MÉTODO DE TRABAJO.

Para analizar la influencia de las variables, el procedimiento seguido ha sido el descrito en el apartado II.2.5.

La obtención de las intensidades netas a partir del "espectro neto" se lleva a cabo mediante el procedimiento llamado **deconvolución**, descrito detalladamente en el apartado II.2.5.5.

La forma de las señales en los espectros de los aceros se compara con las obtenidas para patrones de elementos puros en todos los casos, excepto para el silicio, en el que se ha utilizado un patrón de sílice ( $\text{SiO}_2$ ).

En la Tabla V.2 se muestran los valores de energías características de las señales de interés analítico en el presente estudio.

A partir de las energías que se presentan en la Tabla V.2, las líneas que se van a utilizar son: **Si,  $K\alpha$ ; Cr,  $K\alpha$ ; Mn,  $K\alpha$ ; Fe,  $K\alpha$ ; Ni,  $K\alpha$ ; Cu,  $K\alpha$  y Mo,  $L\alpha$** . Estas líneas se han seleccionado por ser las más intensas para cada elemento en el rango de potenciales que se emplea habitualmente en SEM-EDS (menos de 30 keV) cuando se trabaja con detectores que

incorporan una ventana de berilio; incluso en el caso del molibdeno, la línea L es más intensa que la línea K.

**TABLA V.2. Energía (en keV) de las Líneas Espectrales de Emisión de Interés Analítico.**

Línea	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
L $\alpha$		0,573	0,637	0,705	0,851	0,930	2,293
L $\beta$		0,583	0,649	0,718	0,869	0,950	2,395
K $\alpha$	1,740	5,411	5,895	6,400	7,472	8,041	17,443
K $\beta$	1,838	5,947	6,492	7,059	8,265	8,907	

Empleando el procedimiento de deconvolución, descrito en el apartado II.2.5.5, se corrigen fundamentalmente las interferencias por solapamiento entre las señales de los distintos elementos presentes en la muestra.

En todas las adquisiciones se mantuvieron constantes los parámetros físicos y geométricos del sistema SEM-EDS; así como los parámetros electrónicos que no formaban parte del estudio.

Una vez obtenidos, a través de la deconvolución, los ficheros con las intensidades netas, estos ficheros de datos se exportaron al ordenador externo, II.1.2.2.3, donde se calcularon, de acuerdo con II.2.5.6, los valores promedio y de desviación estándar.

Finalmente, se calculó el error relativo de la medida (cociente entre la desviación estándar y la media, expresado como valor porcentual). La bondad de unas condiciones de análisis determinadas se define basándose en un parámetro calculado como la suma de los errores relativos de una serie de espectros.

### V.3.2.- CONSTANTE DE TIEMPO DEL ANALIZADOR MULTICANAL.

La constante de tiempo del analizador multicanal determina, fundamentalmente, el tiempo que utiliza el ordenador para aceptar un fotón X. En principio, a menor tiempo se consiguen señales más anchas y menos artefactos espectrales (picos suma, debido a la escasa probabilidad de coincidencia de dos señales); pero también, se obtiene una integral total del espectro de emisión menor y, por tanto, peor relación señal/ruido para el mismo tiempo total de adquisición. Para constantes de tiempos grandes, se obtiene en general una relación señal/ruido mejor y

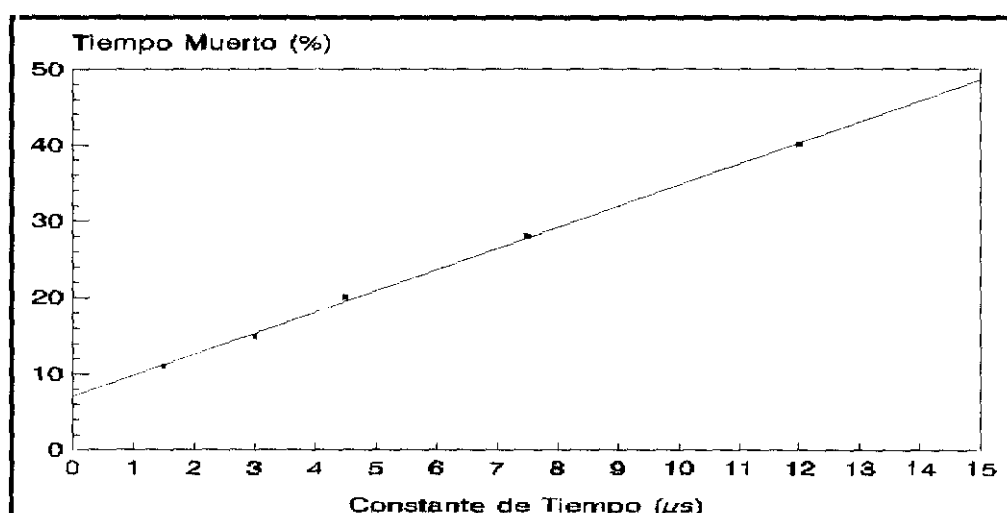
picos más estrechos, es decir mejor resolución espectral, pero el tiempo total de análisis aumenta y, además, pueden aparecer artefactos del tipo de los picos suma.

En definitiva, este parámetro controla la relación altura-anchura de las señales en el espectro; por tanto, influye en la resolución entre dos picos interferentes en el espectro. A mayor constante de tiempo, menor anchura y en consecuencia, mayor resolución; a su vez, una mayor constante de tiempo aumenta el tiempo muerto del análisis (tiempo que necesita el sistema para analizar y caracterizar cada tipo de radiación que incide en el detector) haciendo que la duración real de éste aumente. Es necesario, por tanto, optimizar en este caso la relación resolución-tiempo de análisis.

En el microanalizador KEVEX empleado en este estudio la constante de tiempo del analizador multicanal, TC, puede tomar los valores de 1,5; 3; 4,5; 7,5 y 12  $\mu$ s.

En la Figura V.3 se muestra como evoluciona el tiempo muerto del espectrómetro cuando se va incrementando el valor de la constante de tiempo, manteniendo constante el resto de variables electrónicas. La influencia que tiene seleccionar una constante de tiempo u otra sobre el tiempo total de análisis se puede comprobar si se toma nota del tiempo muerto (este valor aparece en la pantalla durante la adquisición, y es constante, si no cambian las condiciones del haz de electrones) promedio en la adquisición de espectros del acero.

Para estudiar la influencia de esta variable sobre la dispersión de los resultados obtenidos, las demás variables electrónicas y geométricas se mantuvieron constantes. Los resultados se incluyen en la Tabla V.3.



**Figura V.3.** Variación del **Tiempo muerto** al cambiar la **Constante de tiempo** del M.C.A. Se mantiene constante: **AV**, 15 keV. **XRED**, 3000 c/s. **AT**, 200 s. **Ma**, X 2500. **WD**, 35 mm. **T**, 0°.

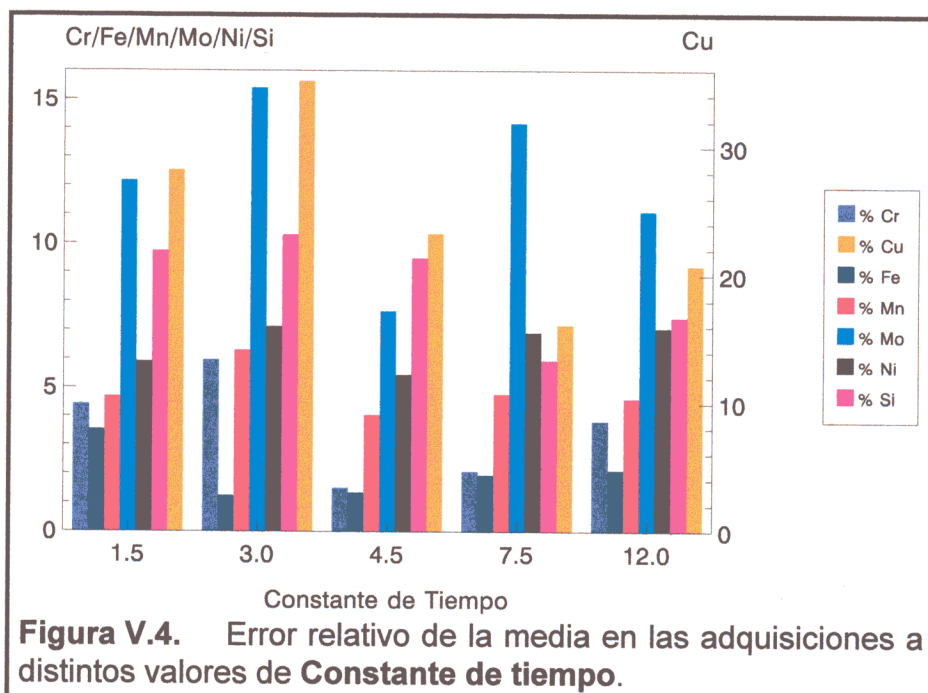


**TABLA V.3. Resultados obtenidos al cambiar la Constante de Tiempo del Analizador Multicanal.**

TC		Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
1,5 $\mu$ s	M	12,86	348,51	22,20	789,70	53,95	1,16	4,47
	D	1,13	15,40	0,91	28,06	2,72	0,33	0,47
	D (%)	8,78	4,42	4,10	3,55	5,04	28,24	10,50
3 $\mu$ s	M	15,33	370,64	23,57	844,38	57,08	1,38	5,47
	D	1,58	14,45	1,57	28,47	4,07	0,51	1,27
	D (%)	10,30	3,90	6,67	3,37	7,13	37,18	23,28
4,5 $\mu$ s	M	13,76	343,06	21,92	782,55	54,04	1,54	4,80
	D	1,31	3,60	0,64	7,44	2,34	0,36	0,37
	D (%)	9,50	1,05	2,93	0,95	4,33	23,29	7,67
7,5 $\mu$ s	M	13,51	325,13	20,87	741,65	51,42	1,42	4,40
	D	0,80	6,79	1,22	14,61	2,68	0,23	0,55
	D (%)	5,95	2,09	5,86	1,97	5,22	16,18	12,59
12 $\mu$ s	M	17,03	296,46	17,94	674,59	45,11	1,18	5,07
	D	1,27	11,38	1,12	14,39	3,19	0,25	0,56
	D (%)	7,45	3,84	6,24	2,13	7,08	20,76	11,11

**TC** Constante de Tiempo, en  $\mu$ s. **AV** Voltaje de Aceleración del Haz de Electrones en keV. **XRED** Densidad de entrada de rayos X en c/s. **AT** Tiempo de Adquisición en s. **M** Media de los valores, en cuentas por segundo (c/s). **D** Desviación Estándar en c/s. **D (%)** Desviación como tanto por ciento. **Ma** Aumentos en la escala del SEM,  $\times 2.500$ . **WD** Distancia de Trabajo en el SEM, 35 mm. **T** Inclinación respecto al haz,  $0^\circ$ . **AV**, 15 keV; **XRED**, 3.000 c/s; **AT**, 200 s.

Los errores relativos que se han obtenido para los distintos valores de constante de tiempo se han representado en la Figura V.4; para la mayoría de los elementos (todos menos silicio y cobre) se han obtenido



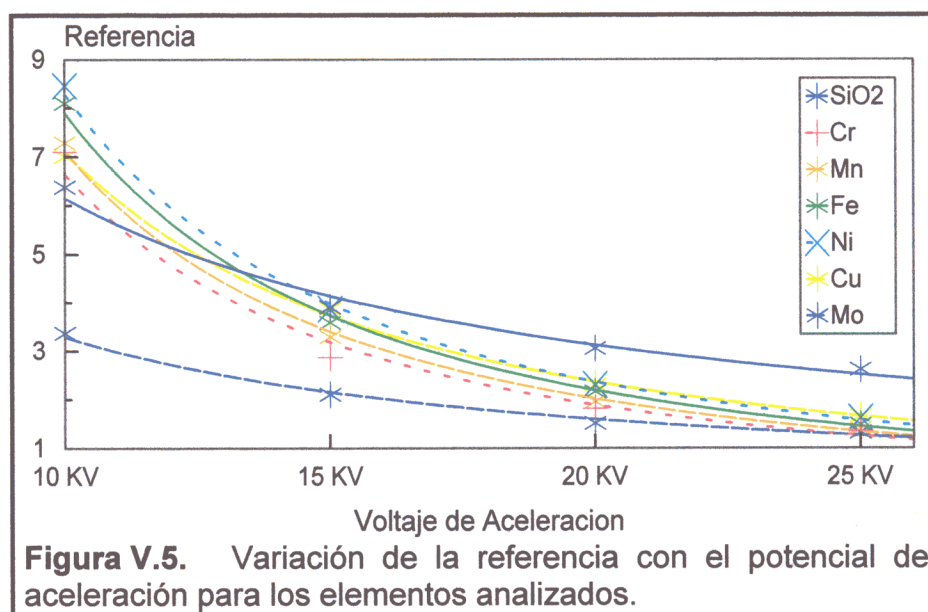
errores menores al emplear un tiempo de **4,5  $\mu$ s**. Los peores resultados se han obtenido, generalmente, para un valor de 3  $\mu$ s. Se seleccionó como óptimo el valor de **4,5  $\mu$ s**, ya que, de acuerdo con los datos de la Tabla V.3, la suma de errores relativos da el resultado más bajo.

### V.3.3.- POTENCIAL DE ACELERACIÓN DEL HAZ DE ELECTRONES.

El potencial con el que se aceleran los electrones influye principalmente de dos maneras, en el volumen de interacción haz–muestra (que aumenta con el potencial) y en la excitación selectiva de unos elementos frente a otros, dependiendo de su número atómico y de los niveles atómicos implicados. Electrones de mayor energía favorecen la excitación de radiaciones más energéticas (de elementos más pesados).

Antes de realizar las adquisiciones relativas a esta variable, hay que tener en cuenta que el espectro típico de un material, o un elemento, puede verse gravemente alterado en la intensidad relativa de sus líneas en el espectro debido a que el potencial de aceleración que se esté empleando excite preferentemente una señal u otra. Por tanto, una vez seleccionados los potenciales del haz de electrones que se emplean, es necesario adquirir en esas condiciones los espectros de los elementos puros, o compuestos, que se emplean en la deconvolución. Así, el ajuste a la forma de la señal en el espectro del acero será correcto.

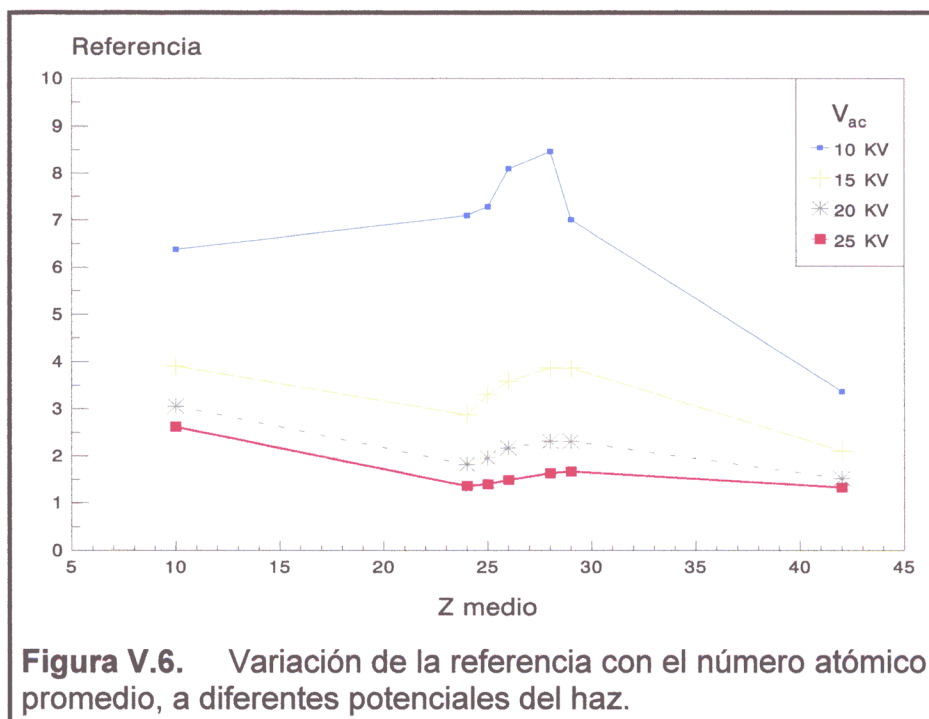
El efecto del potencial de aceleración sobre cada uno de los elementos empleados como estándar puede observarse en la Figura V.5; la



referencia corresponde al producto de la corriente de sonda por el ángulo sólido del detector, cuyo valor es necesario especificar para una correcta cuantificación.

Puede observarse en esta figura una caída exponencial de la corriente de sonda necesaria para excitar un elemento determinado, al aumentar el potencial, este comportamiento ya aparece descrito en la bibliografía (Moseley, 1.913; Goldstein, 1.992).

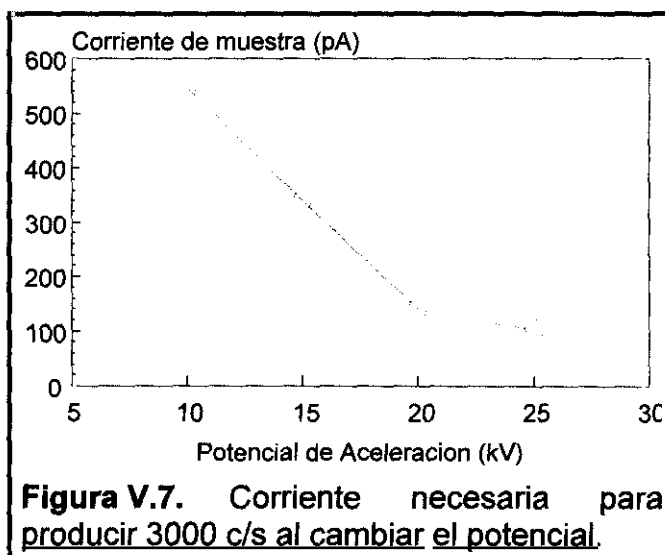
Si se representa la variación de la referencia (la referencia es un número que se obtiene al multiplicar el valor de la corriente de sonda, medida en la Jaula de Faraday, por el ángulo sólido del detector en las condiciones geométricas de análisis; es una medida de la capacidad del detector para recoger rayos X en unas condiciones determinadas) frente al número atómico promedio de la muestra, también a varios potenciales, se obtiene la Figura V.6. Esta variación de la referencia con el número atómico



promedio es la que se espera, de acuerdo con Moseley (1.913) o también Goldstein (1.992), ya que la corriente de muestra (o de sonda) se varía para obtener una emisión de rayos X constante.

Se ha seleccionado un rango de potenciales de aceleración, **AV**, que es ampliamente empleado en esta técnica. Los valores de potencial aplicados han sido 10, 15, 20 y 25 keV, este rango cubre entre 1 y 3 veces la energía de la radiación más energética que se va a medir (las líneas K del cobre). Las demás variables electrónicas y geométricas se mantuvieron constantes.

La Figura V.7 muestra el efecto del cambio de potencial sobre la corriente de sonda necesaria para conseguir una densidad de radiación de 3000 c/s. Se observa una fuerte variación en la pendiente a partir de 20 keV. Aquí se relaciona la energía de los electrones con su capacidad para generar rayos X. Para mayores potenciales, cada electrón es capaz de generar un número de rayos X mayor y, por tanto, la cantidad de electrones (corriente de sonda) necesarios para producir una cantidad de rayos X determinada (densidad de radiación) es menor.



**Figura V.7.** Corriente necesaria para producir 3000 c/s al cambiar el potencial.

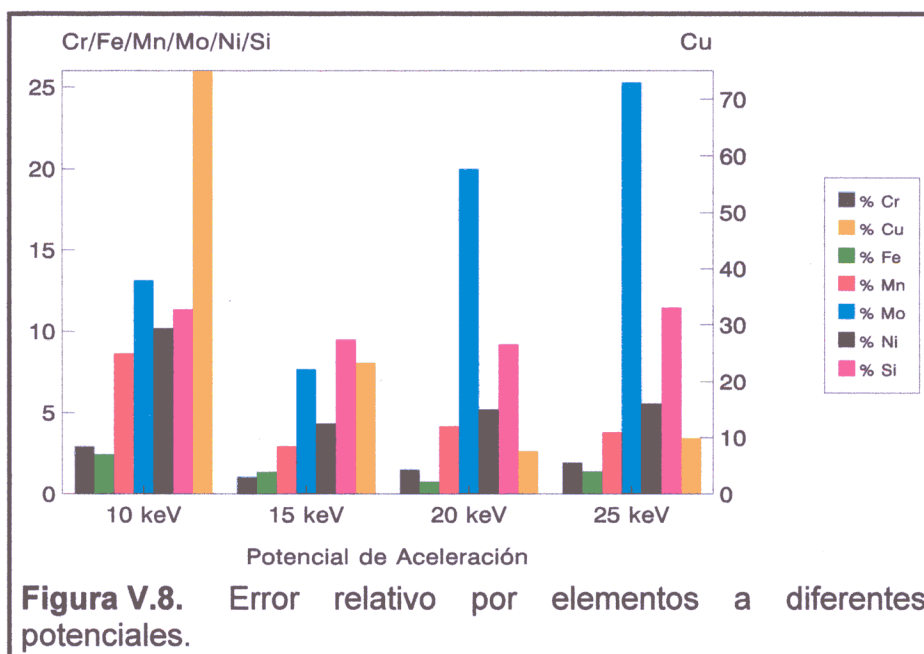
La Tabla V.4 refleja las intensidades netas obtenidas y la desviación de la serie de medidas. Representando el error relativo de las intensidades netas a los potenciales ensayados se evalúa, gráficamente, la bondad del análisis a cada potencial. Los resultados aparecen en la Figura V.8.

**TABLA V.4.** Efecto de la variación del Potencial de Aceleración.

AV		Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
10 keV	M	36,07	196,98	10,09	315,72	9,28	0,26	7,14
	D	4,09	5,74	0,87	7,68	0,95	0,19	0,94
	D (%)	11,34	2,91	8,62	2,43	10,24	73,08	13,17
15 keV	M	13,76	343,06	21,92	780,81	54,04	1,54	4,80
	D	1,31	3,60	0,64	10,64	2,34	0,36	0,37
	D (%)	9,52	1,05	2,92	1,36	4,33	23,38	7,71
20 keV	M	7,23	395,47	27,62	965,21	73,29	2,61	1,98
	D	0,67	5,91	1,15	7,47	3,81	0,20	0,40
	D (%)	9,27	1,49	4,17	0,77	5,20	7,66	20,20
25 keV	M	4,97	412,89	30,10	1.027,7	77,58	2,91	0,92
	D	0,57	7,98	1,14	14,24	4,31	0,29	0,23
	D (%)	11,47	1,93	3,79	1,39	5,56	9,97	25,00

TC, AV, XRED, AT, M, D, D (%), Ma, WD y T como en la Tabla V.3. TC, 4,5  $\mu$ s. XRED, 3.000 c/s. AT, 200 s.





Finalmente, se seleccionó como óptimo el valor de **15 keV**, ya que, aunque la suma de errores relativos da el resultado más bajo para 20 keV, los errores en los elementos minoritarios silicio y molibdeno son menores a 15 keV; además, a este potencial el volumen de interacción es menor, lo que va a hacer posible analizar capas de material más delgadas así como partículas (granos de acero) más pequeñas.

#### V.3.4.- DENSIDAD DE ENTRADA DE RAYOS X AL DETECTOR.

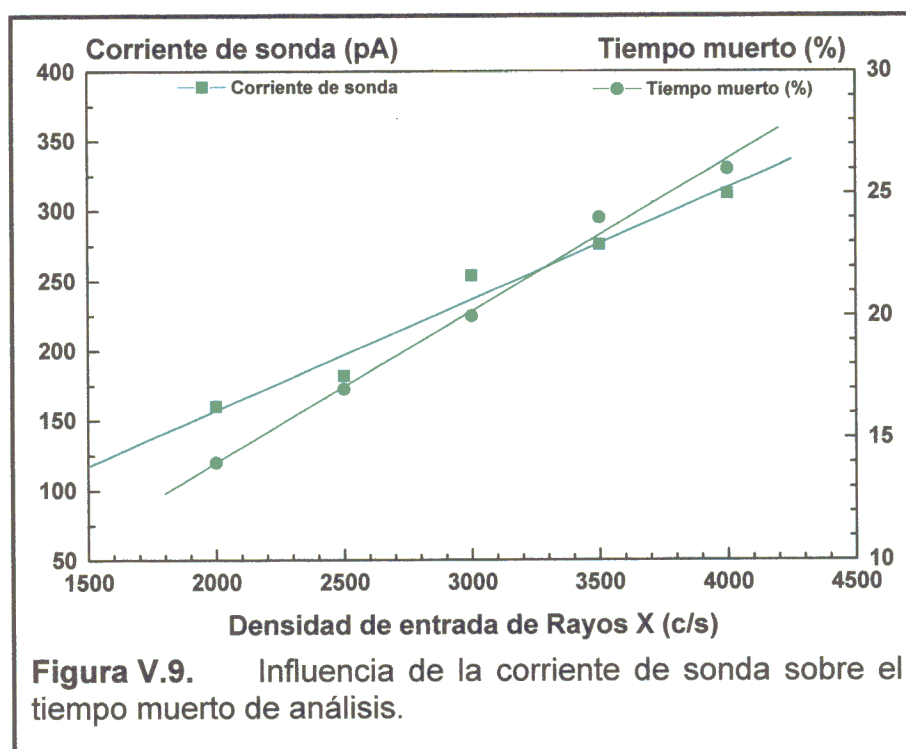
La densidad de entrada de rayos X al detector está directamente relacionada con la integral total del espectro que se recoge. Un mayor número de rayos X detectados de un elemento implica una mejor relación señal–ruido para ese elemento. A su vez, si el número de rayos X que entran en el detector es muy grande, aumenta la posibilidad de aparición de artefactos espectrales.

Uno de los artefactos que aparece con mayor frecuencia, son los picos "suma", debidos a la entrada simultánea de más de un rayo X (iguales o diferentes) al detector. También una mayor incidencia de rayos X implica un aumento en el tiempo muerto, y por tanto un mayor tiempo de análisis.

Se han seleccionado los valores más comúnmente empleados de esta variable. El cambio en la densidad de entrada de rayos X, **XRED**, se obtiene variando la densidad de irradiación de electrones sobre la muestra, en este caso sobre el acero.

Los valores empleados han sido 2.000, 2.500, 3.000, 3.500 y 4.000 cuentas por segundo (c/s), aproximadamente, ya que la medida oscila fuertemente y se han tomado esos valores como los promedio en torno a los que oscilaba la medida. Las demás variables electrónicas y geométricas se mantuvieron constantes.

La influencia de la variación de la corriente de sonda aplicada al acero sobre el tiempo muerto del detector, es decir el tiempo total de análisis, se presenta en la Figura V.9. Se observa una tendencia lineal, es decir, para obtener más rayos X hay que proporcionar más electrones; por otra parte, al disponer de más rayos X, y más electrones, el ordenador necesita más tiempo (tiempo muerto) para procesar la señal. Todas estas observaciones se realizan a potencial constante.



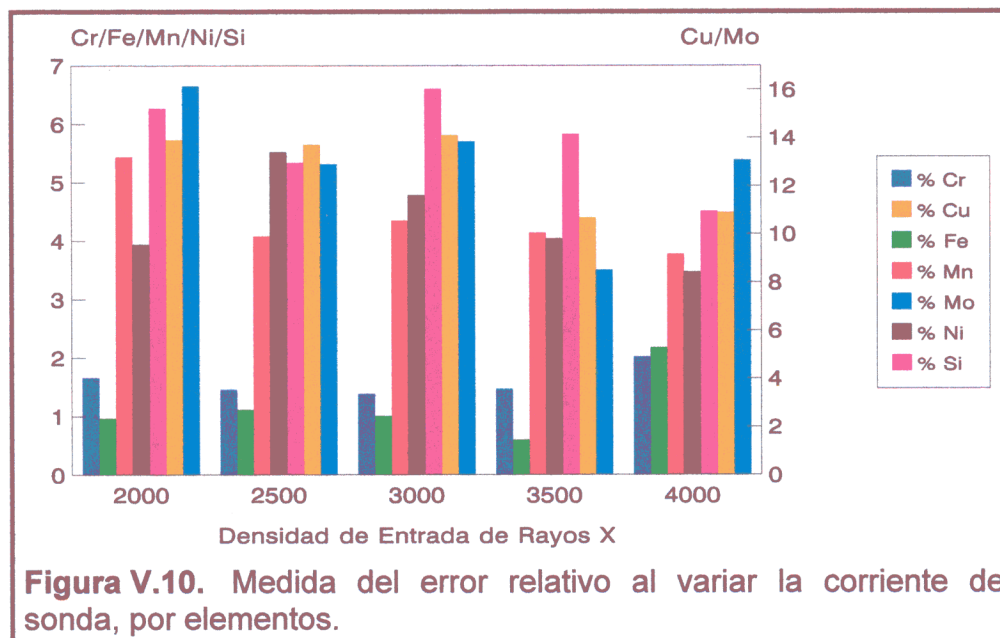
Los resultados estadísticos de intensidades netas obtenidos para cada caso se reflejan en la Tabla V.5. Si se representa, Figura V.10, el valor calculado de error relativo para cada elemento, cuando se varía la corriente de sonda, se obtiene un perfil de la exactitud de este parámetro.

Finalmente, se ha seleccionado como óptimo el valor de **3.500 c/s**, ya que la suma de errores relativos da el resultado más bajo, aunque para 4.000 c/s también se obtienen resultados más o menos razonables.

**TABLA V.5. Resultados obtenidos para diferentes Densidades de Entrada de Rayos X.**

XRED		Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
2.000	M	12,12	231,11	14,18	515,28	34,47	1,24	3,42
	D	0,76	3,83	0,77	4,98	1,36	0,17	0,55
	D (%)	6,27	1,66	5,44	0,97	3,94	13,91	16,16
2.500	M	12,78	282,61	17,26	629,10	42,56	1,68	3,44
	D	0,68	4,11	0,70	7,06	2,35	0,23	0,44
	D (%)	5,34	1,46	4,08	1,12	5,52	13,72	12,91
3.000	M	17,00	350,63	21,53	780,70	53,01	2,14	5,07
	D	1,12	4,89	0,94	7,85	2,53	0,30	0,70
	D (%)	6,61	1,39	4,35	1,01	4,78	14,11	13,85
3.500	M	18,61	400,80	24,97	895,74	61,71	2,70	5,66
	D	1,09	5,91	1,03	5,35	2,49	0,29	0,48
	D (%)	5,83	1,47	4,14	0,60	4,04	10,68	8,51
4.000	M	20,31	467,49	29,20	1.042,8	73,22	3,12	6,37
	D	0,92	9,43	1,10	22,74	2,54	0,34	0,83
	D (%)	4,51	2,02	3,78	2,18	3,47	10,90	13,08

TC, AV, XRED, AT, M, D, D (%), Ma, WD y T como en la Tabla V.3. TC, 4,5  $\mu$ s. AV, 15 keV. AT, 200 s.



### V.3.5.- TIEMPO DE ADQUISICIÓN DE RAYOS X.

El tiempo de adquisición de rayos X, **AT**, junto con el valor elegido para la densidad de entrada de rayos X al detector, son los parámetros que más influyen sobre la integral total del espectro. Este parámetro hay que sumarlo al tiempo muerto (que normalmente aparece como porcentaje) para obtener el tiempo real que corresponde al total del análisis.

En principio, se necesita un tiempo de adquisición lo suficientemente alto como para obtener la mejor relación señal-ruido pero es necesario tener en cuenta que el tiempo empleado para el análisis no resulte excesivo.

Se ha seleccionado un rango de tiempos que sean suficientemente largos como para integrar una cantidad suficientemente grande de rayos X, pero que mantengan el tiempo total de análisis dentro de la jornada de trabajo. Los valores empleados fueron 100, 150, 200, 250 y 300 s. Las demás variables electrónicas y geométricas se mantuvieron constantes. Los resultados obtenidos se reflejan en la Tabla V.6.

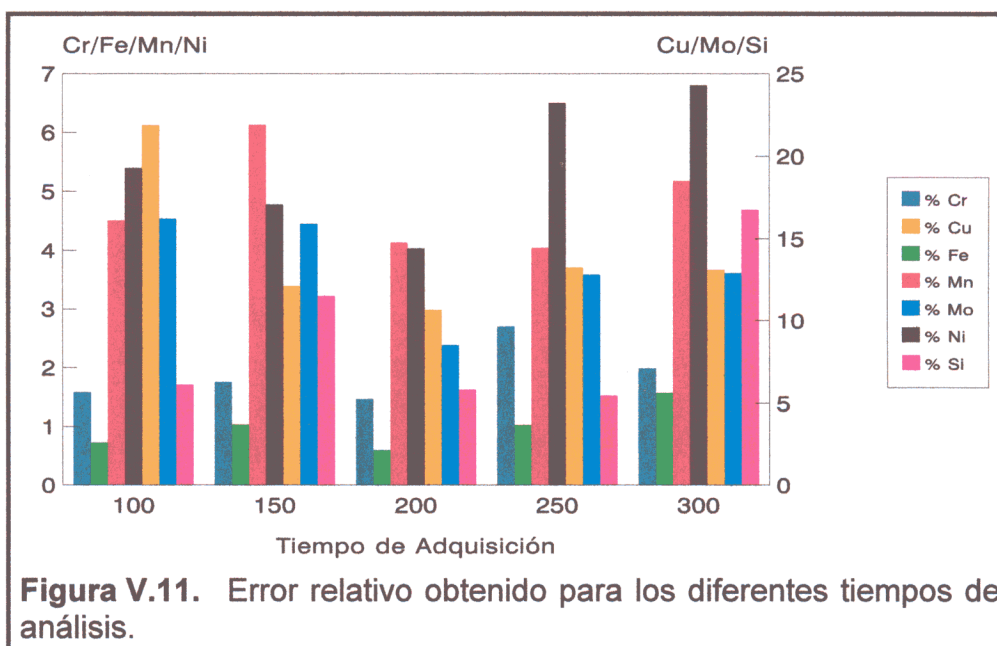
La Figura V.11 muestra como varía el error relativo para cada elemento, con los distintos tiempos de adquisición ensayados.

**TABLA V.6. Resultados obtenidos para diferentes Tiempos de Adquisición.**

<b>AT</b>		<b>Si</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Mo</b>
<b>100 s</b>	<b>M</b>	15,59	413,95	26,67	928,53	64,73	2,98	4,48
	<b>D</b>	0,96	6,60	1,20	6,75	3,49	0,65	0,73
	<b>D (%)</b>	6,14	1,59	4,51	0,73	5,40	21,87	16,21
<b>150 s</b>	<b>M</b>	17,12	416,14	26,78	931,36	64,04	2,82	4,79
	<b>D</b>	1,97	7,30	1,64	9,67	3,06	0,34	0,76
	<b>D (%)</b>	11,51	1,76	6,13	1,04	4,78	12,11	15,91
<b>200 s</b>	<b>M</b>	18,61	400,80	24,97	895,74	61,71	2,70	5,66
	<b>D</b>	1,09	5,91	1,03	5,35	2,49	0,29	0,48
	<b>D (%)</b>	5,83	1,47	4,14	0,60	4,04	10,68	8,51
<b>250 s</b>	<b>M</b>	18,84	412,98	25,54	917,55	63,19	2,61	5,58
	<b>D</b>	1,03	11,14	1,04	9,48	4,11	0,35	0,71
	<b>D (%)</b>	5,46	2,70	4,05	1,03	6,50	13,24	12,80
<b>300 s</b>	<b>M</b>	20,32	410,28	25,96	919,52	64,07	2,55	5,64
	<b>D</b>	3,40	8,14	1,34	14,50	4,35	0,33	0,73
	<b>D (%)</b>	16,75	1,99	5,18	1,58	6,80	13,12	12,90

*TC, AV, XRED, AT, M, D, D (%), Ma, WD y T como en la Tabla V.3. TC, 4,5  $\mu$ s AV, 15 keV. XRED, 3.000 c/s.*





Se seleccionó como óptimo el valor de **250 s**, ya que, la suma de errores relativos da el resultado más bajo.

### V.3.6.- OPTIMIZACIÓN DEL CONJUNTO DE VARIABLES.

Si se observa la evolución del parámetro  $\Sigma Er$  (siendo  $\Sigma Er$  la suma del error relativo de todos los elementos analizados,  $Er = (D/M)*100$ , donde  $M$  es el valor medio de las intensidades netas obtenidas a partir de 20 espectros,  $D$  la desviación estándar de  $M$ , en cuentas por segundo) como una manera de medir la bondad de las condiciones de un análisis, puede observarse que hay un grupo de condiciones diferentes que satisfacen el criterio de hacer mínimo a  $\Sigma Er$  (en torno a un valor de 30 a 40), tal como aparece en la Tabla V.7.

A partir de los datos de la Tabla V.7, como confirmación de que los valores seleccionados son los mejores, se han estudiado varios conjuntos de condiciones entre las que tenían menores errores en cada variable. Los valores estudiados para cada variable han sido:

<b>TC</b>	4,5 y	7,5 $\mu$ s.	<b>AV</b>	15 y	20 keV.
<b>XRED</b>	3.500 y	4.000 c/s.	<b>AT</b>	200 y	250 s.

Las demás variables geométricas y electrónicas se mantuvieron constantes.

**TABLA V.7. Error Relativo al cambiar condiciones experimentales.  $\Sigma Er$  es una medida de la bondad del análisis.**

$\Sigma Er$	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo	TC	AV	XRED	AT
64,63	8,78	4,42	4,10	3,55	5,04	28,24	10,50	1,5	15	3.000	200
91,83	10,30	3,90	6,67	3,37	7,13	37,18	23,28	3,0	15	3.000	200
49,72	9,50	1,05	2,93	0,95	4,33	23,29	7,67	4,5	15	3.000	200
49,86	5,95	2,09	5,86	1,97	5,22	16,18	12,59	7,5	15	3.000	200
58,61	7,45	3,84	6,24	2,13	7,08	20,76	11,11	12	15	3.000	200
121,79	11,34	2,91	8,62	2,43	10,24	73,08	13,17	4,5	10	3.000	200
50,27	9,52	1,05	2,92	1,36	4,33	23,38	7,71	4,5	15	3.000	200
48,76	9,27	1,49	4,17	0,77	5,20	7,66	20,20	4,5	20	3.000	200
59,11	11,47	1,93	3,79	1,39	5,56	9,97	25,00	4,5	25	3.000	200
48,35	6,27	1,66	5,44	0,97	3,94	13,91	16,16	4,5	15	2.000	200
44,15	5,34	1,46	4,08	1,12	5,52	13,72	12,91	4,5	15	2.500	200
46,10	6,61	1,39	4,35	1,01	4,78	14,11	13,85	4,5	15	3.000	200
35,27	5,83	1,47	4,14	0,60	4,04	10,68	8,51	4,5	15	3.500	200
39,94	4,51	2,02	3,78	2,18	3,47	10,90	13,08	4,5	15	4.000	200
56,45	6,14	1,59	4,51	0,73	5,40	21,87	16,21	4,5	15	3.500	100
53,24	11,51	1,76	6,13	1,04	4,78	12,11	15,91	4,5	15	3.500	150
35,27	5,83	1,47	4,14	0,60	4,04	10,68	8,51	4,5	15	3.500	200
45,78	5,46	2,70	4,05	1,03	6,50	13,24	12,80	4,5	15	3.500	250

El error relativo se expresa como  $Er = (D/M)*100$ , siendo  $M$  el valor promedio de las intensidades obtenidas para cada uno de los elementos en 20 espectros;  $D$  es el valor de la desviación estándar de  $M$ .  $\Sigma Er$  Suma de los errores relativos para todos los elementos analizados.  $TC$ ,  $AV$ ,  $XRED$ ,  $AT$ ,  $Ma$ ,  $WD$  y  $T$  igual que en la Tabla V.3.

En la Tabla V.8 aparecen todas las pruebas realizadas, así como los errores obtenidos. La suma de los errores relativos se emplea como medida de la bondad de las condiciones de análisis.

En general, se encuentran rangos más o menos estrechos en los que es posible variar ligeramente las condiciones de análisis sin que se aprecie variación significativa en el resultado de error.

**TABLA V.8. Error Relativo en torno a las condiciones de adquisición óptimas.  $\Sigma Er$  es una medida de la bondad del análisis.**

$\Sigma Er$	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo	TC	AV	XRED	AT
<b>31,13</b>	4,12	1,43	2,47	0,66	3,92	10,76	7,77	4,5	15	3.500	200
<b>35,27</b>	5,83	1,47	4,14	0,60	4,04	10,68	8,51	4,5	15	3.500	200
<b>43,04</b>	7,14	1,98	4,11	1,37	5,24	12,99	10,21	4,5	15	3.500	200
<b>45,78</b>	5,46	2,70	4,05	1,03	6,50	13,24	12,80	4,5	15	3.500	250
<b>39,94</b>	4,51	2,02	3,78	2,18	3,47	10,90	13,08	4,5	15	4.000	200
<b>45,86</b>	5,12	1,68	4,17	1,25	6,25	12,64	14,75	4,5	15	4.000	250
<b>43,64</b>	6,89	1,73	2,66	0,68	3,99	12,30	15,39	4,5	20	3.500	200
<b>39,96</b>	6,63	1,48	2,68	0,82	4,60	9,66	14,09	4,5	20	3.500	250
<b>57,01</b>	19,72	1,32	4,17	0,94	5,05	8,77	17,04	4,5	20	4.000	200
<b>55,09</b>	19,97	2,14	3,53	1,40	4,38	12,19	11,48	7,5	15	3.500	200
<b>49,60</b>	5,73	3,15	5,83	3,04	6,08	12,50	13,27	7,5	15	4.000	250
<b>32,51</b>	7,23	1,46	2,59	0,89	2,92	9,00	8,42	7,5	20	4.000	250
<b>56,49</b>	10,13	4,11	5,55	3,67	6,43	10,90	15,70	7,5	20	4.000	250

El error relativo se expresa como  $Er = (D/M)*100$ , donde  $M$  es el valor medio de las intensidades netas obtenidas a partir de 20 espectros,  $D$  la desviación Estándar de  $M$ , en cuentas por segundo.  $\Sigma Er$  Suma del error relativo de todos los elementos analizados.  $TC$ ,  $AV$ ,  $XRED$ ,  $AT$ ,  $M$ ,  $D$ ,  $D$  (%),  $Ma$ ,  $WD$  y  $T$  como en la Tabla V.3.

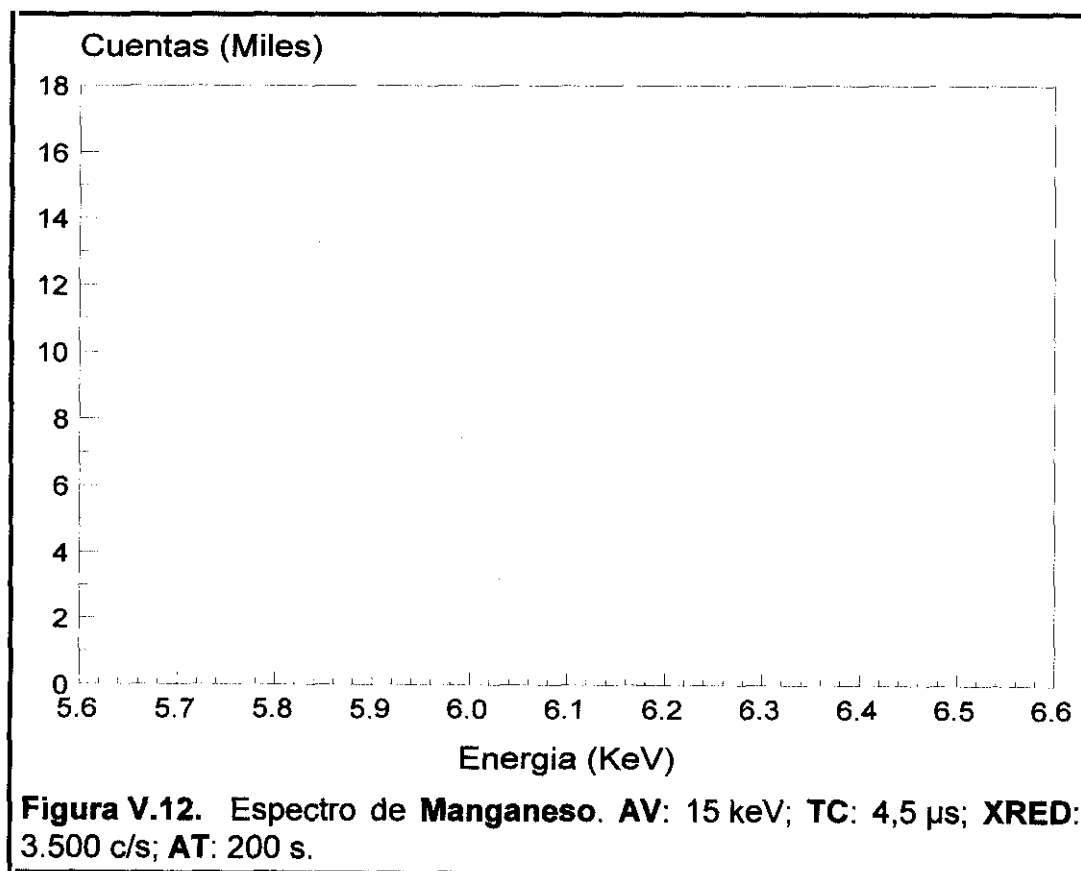
#### V.4.- CÁLCULO DE LA RESOLUCIÓN DEL DETECTOR.

Una vez optimizadas las variables electrónicas es necesario conocer la resolución real del espectrómetro en esas condiciones de trabajo.

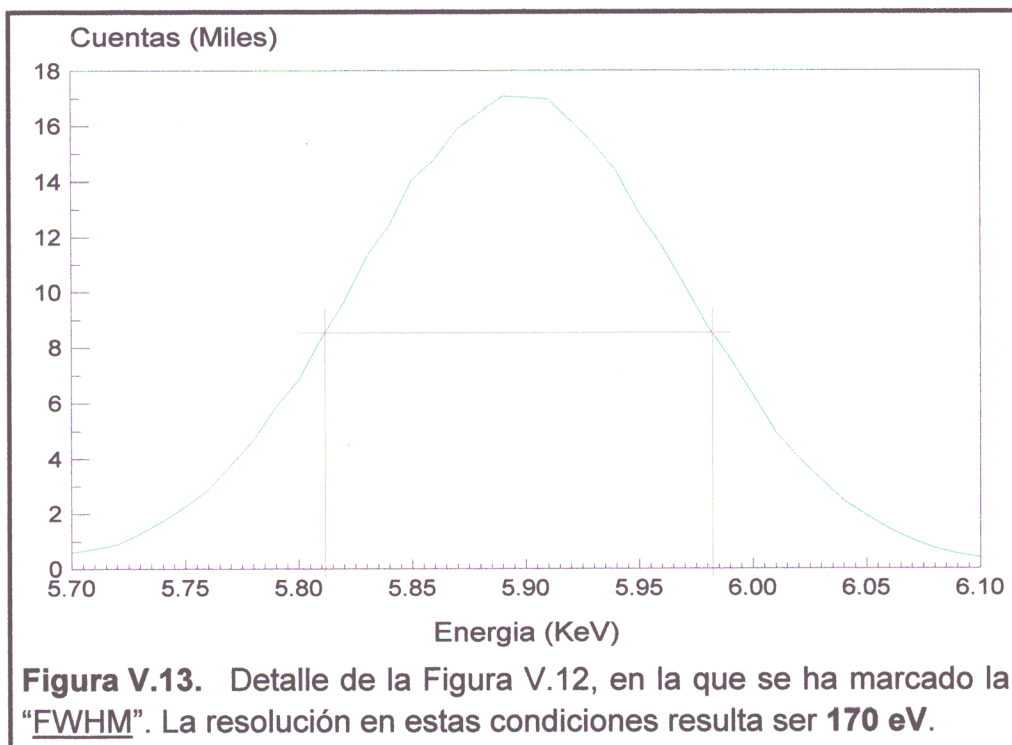
La resolución está expresada como la anchura a la mitad de la altura del pico de **Mn,  $K\alpha$** , "**FWHM**", según el fabricante la resolución es de 155 eV (KEVEX Corp, 1.986).

El cálculo de dicha resolución se realiza, midiendo la anchura del pico, en electrón-voltios, a la mitad de la altura máxima de la señal de emisión de la línea  **$K\alpha$**  de **Manganeso**, obtenida a partir de un patrón de ese elemento metálico. En la adquisición de ese espectro hay que tener en cuenta la posible presencia de inclusiones indeseables (fundamentalmente óxidos) con otra composición química, para evitar su influencia sobre el espectro.

En la Figura V.12, se muestra el aspecto del espectro de manganeso en las condiciones que se han encontrado como "Óptimas" y que son las que se van a utilizar en la adquisición de las intensidades para realizar el estudio de un nuevo método de microanálisis. Para una medición más exacta de la resolución, es necesario realizar una ampliación mayor del espectro, con objeto



de poder definir con precisión el intervalo de "FWHM", en la Figura V.13, se muestra una ampliación de la anterior, centrándose en la posición del máximo de la señal, y marcando los límites de la citada "FWHM".



**Figura V.13.** Detalle de la Figura V.12, en la que se ha marcado la "FWHM". La resolución en estas condiciones resulta ser **170 eV**.

Midiendo sobre la gráfica de la Figura V.13, la resolución resulta ser de **170 eV**. Dicho valor es ligeramente mayor que el dado por el fabricante pero, como ya se ha explicado, es lógico puesto que depende de las condiciones experimentales.

De esta forma, quedan definidas las condiciones óptimas del sistema empleado para el microanálisis cuantitativo de aceros, en un sistema típico compuesto por un microscopio electrónico de barrido que tiene instalado un detector de rayos X por dispersión de energías.

## **VI.- MODELO DE REGRESIÓN PARA EL MICROANÁLISIS CUANTITATIVO.**

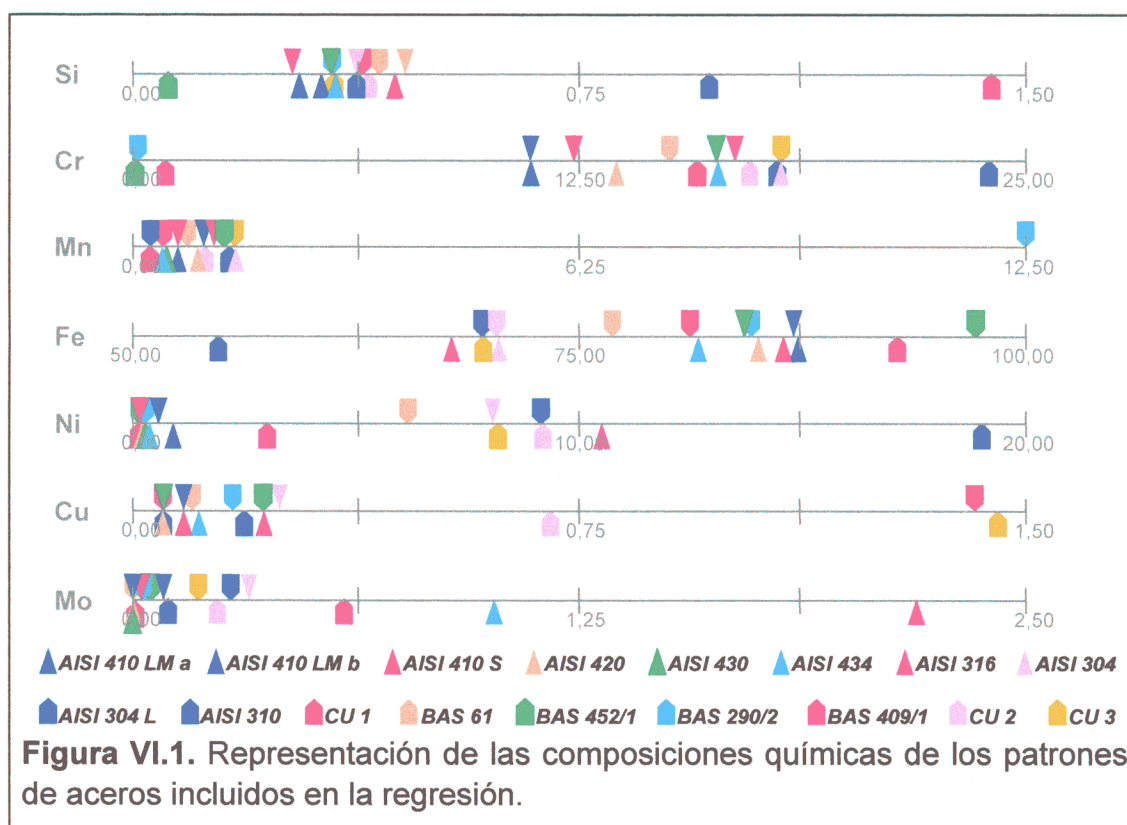


## VI.- MODELO DE REGRESIÓN PARA EL MICROANÁLISIS CUANTITATIVO.

Una vez que se tiene disponible un conjunto de patrones bien caracterizados y preparados (es decir, un grupo de materiales que cumplen que su composición química y su estructura son bien conocidas y suficientemente homogéneas, y además su preparación superficial es comparable a la de los materiales que se van de analizar como problema) es necesario comprobar la utilidad de estos patrones, es decir, asegurarse que entre esos materiales se cubren los rangos analíticos de interés.

En la Figura VI.1 se han representado los rangos de los elementos incluidos en esta regresión y se ha señalado en cada línea la posición de cada uno de los materiales utilizados como patrones. En general se observa que los materiales se distribuyen razonablemente bien a lo largo de los rangos analíticos, concentrándose principalmente en aquellas composiciones más habituales, en las que es más fácil encontrar materiales, que son además de mayor interés porque, probablemente, las muestras problema tendrán composiciones en ese entorno.

Atendiendo a la línea del cobre, se entiende la necesidad de incluir dos materiales de referencia adicionales, CU 2 y CU 3, a los inicialmente seleccionados. El cobre es un elemento que en los aceros aparece en cantidades variables, aunque muchos fabricantes fijan el contenido máximo en el 0,5 % para la mayoría de sus productos,





esta limitación no existe en la normativa internacional más empleada (ASTM o EN), por tanto, en la práctica es fácil encontrar materiales con valores de cobre superiores al 0,5 % citado. Además, el material incluido inicialmente en el disco de patrones con alto cobre tiene bajo contenido en níquel, por lo que no se puede estudiar el efecto níquel-cobre. Para cubrir los análisis de materiales de la serie AISI 300, por ejemplo, es necesario fijar correctamente los valores de los parámetros de regresión de cobre en presencia de cantidades mayores de níquel.

El manganeso, a priori, parece un caso aún peor, sin embargo, como se comprueba más adelante, la regresión que se obtiene es buena y el hecho de que la mayoría de los patrones tengan contenidos similares (de este elemento), no constituye un problema. Para el manganeso, los intervalos de concentración de este elemento en las aleaciones comerciales (y en investigación) no suelen presentar la variabilidad que existe en el cobre, por tanto, los patrones seleccionados son representativos de los materiales reales que se van a analizar.

Cuando se tienen disponibles los materiales de referencia, y el sistema SEM-EDS está en condiciones óptimas para el análisis (estas condiciones varían con el tipo de material que se va a analizar), el siguiente paso es obtener la regresión entre concentraciones e intensidades.

En líneas generales, siguiendo las instrucciones recogidas en el capítulo II, se tomarán intensidades de todos las aleaciones y se obtendrán los parámetros de las regresiones correspondientes a todos los modelos de ajuste que se especifican en la Figura III.1 (capítulo III). El procedimiento seguido para obtener estos parámetros es el indicado en los apartados III.3 a III.5.

Para seleccionar uno de los modelos de ajuste de la Figura III.1, se siguió el criterio de que es mejor aquel modelo cuyo coeficiente de regresión  $R^2$  ajustado se acerca más a la unidad. Más adelante, en este capítulo, se presentan tablas en las que se incluyen todos los resultados para las regresiones de los siete elementos considerando todas las ecuaciones de ajuste, en cada una de ellas se incluye el valor de los coeficientes de ajuste de las variables seleccionadas y el valor de  $R^2$  (ajustado).

Seguidamente, se describen los experimentos realizados para medir el tiempo durante el que los resultados de la regresión permiten obtener análisis fiables, así como la influencia que representa el hecho de que sean diferentes usuarios los que realicen el ajuste de los espectros de emisión para obtener las intensidades netas.

Finalmente, en este capítulo, se comparan los resultados que se obtienen con este método de análisis con los calculados empleando otras técnicas de micro y macroanálisis.

## **VI.1.- CREACIÓN DE LA BASE DE DATOS DE INTENSIDADES.**

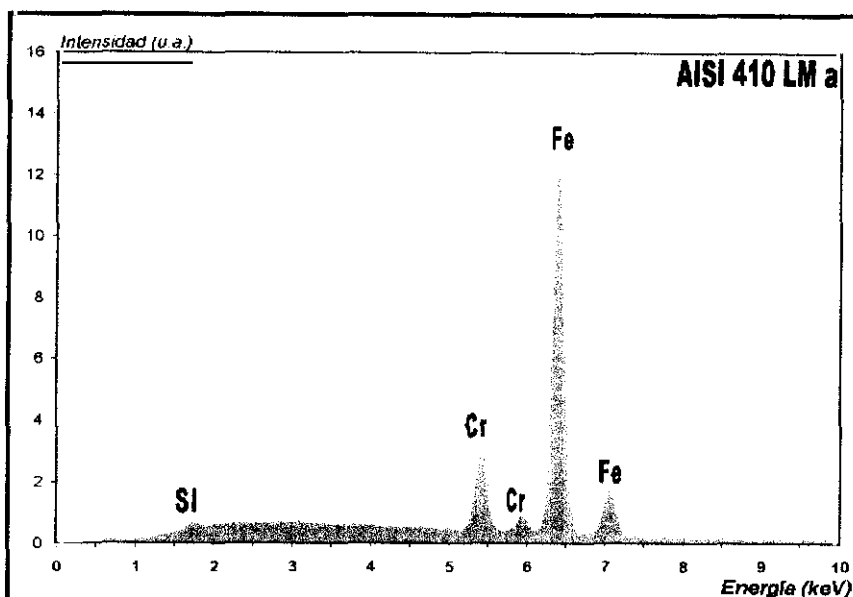
Una vez obtenidos los valores óptimos que deben tomar las variables investigadas (constante de tiempo del analizador multicanal, potencial de aceleración del haz de electrones, densidad de entrada de rayos X al detector y tiempo de adquisición de espectros), es necesario construir una base de datos donde se incluyan los valores de intensidades netas de cada uno de los elementos de la aleación que se obtienen en cada uno de los patrones para las condiciones de adquisición óptimas.

### **VI.1.1.- OBTENCIÓN DE LOS ESPECTROS DE EMISIÓN DE LOS PATRONES.**

Para construir esta base de datos, se han adquirido series de 20 espectros de cada uno de los materiales incluidos en el **Disco de Patrones**, según el procedimiento descrito en el apartado II.2.6.1.

Las variables electrónicas toman los valores que se han encontrado como óptimos y que se han descrito en el capítulo anterior, apartado V.3.6; es decir, constante de tiempo del analizador multicanal, **TC, 4,5  $\mu$ s**; potencial de aceleración del haz de electrones, **AV, 15 keV**; densidad de entrada de Rayos X al detector, **XRED, 3.500 c/s**; y tiempo de adquisición de cada uno de los espectros, **AT, 200 s**. Según el protocolo de análisis, apartado II.2.5.4, se han adquirido series de 20 espectros en cada uno de los materiales incluidos en el "Disco de Patrones". La intensidad de cada señal (en cuentas por segundo) varía de unos patrones a otros, esto es lógico, ya que el parámetro que se ha mantenido constante ha sido la densidad de entrada de Rayos X al detector, **XRED**, y ésta es la suma de Rayos X de todos los elementos que se encuentran en la muestra, lógicamente la proporción de cada uno de ellos varía, y por tanto su altura en el espectro.

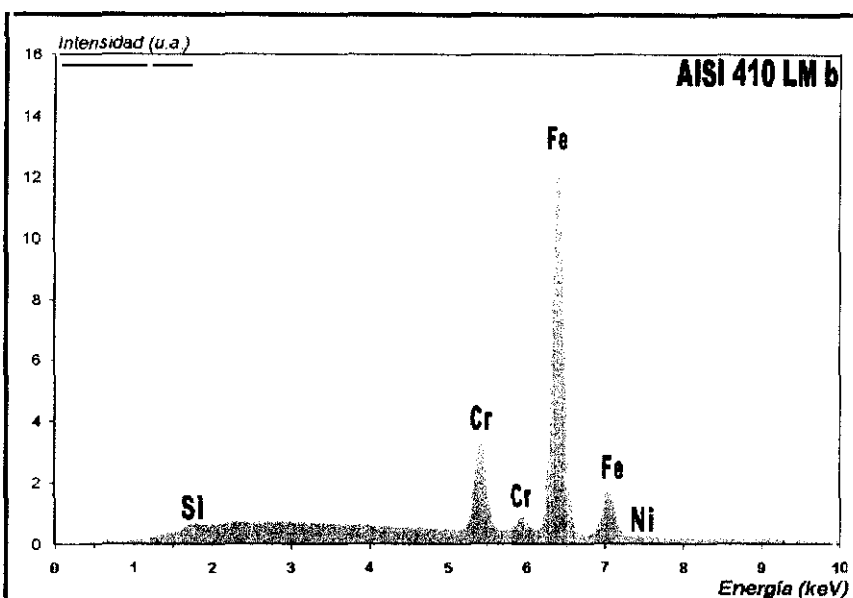
En las Figuras VI.2 a VI.18 se muestran ejemplos de los espectros de emisión de rayos X que han obtenido en todos los materiales incluidos en la regresión.



**Figura VI.2.**

Espectro de emisión, hasta 10 keV, del acero AISI 410LM a en las siguientes condiciones:

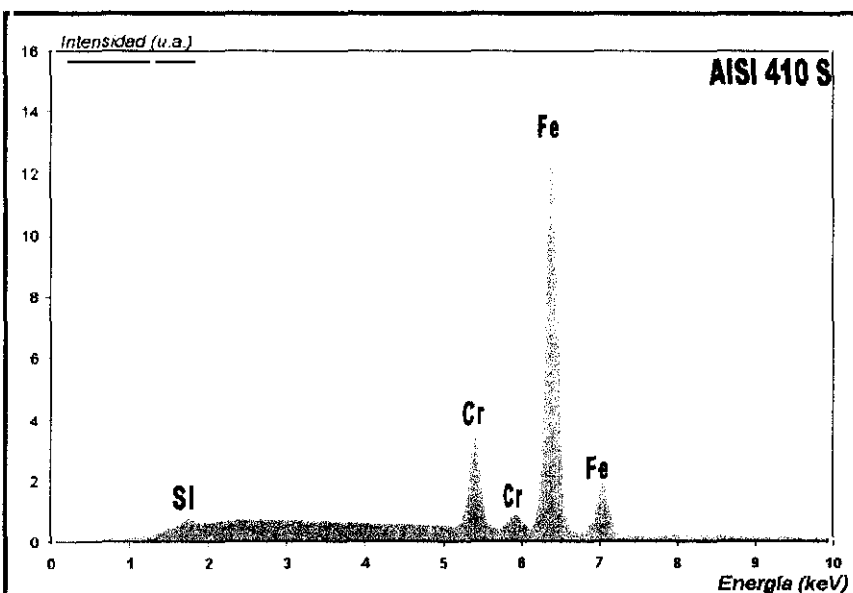
AV, 15 keV;  
TC, 4,5  $\mu$ s;  
XRED, 3.500 c/s;  
AT, 200 s.



**Figura VI.3.**

Espectro de emisión, hasta 10 keV, del acero AISI 410LM b en las siguientes condiciones:

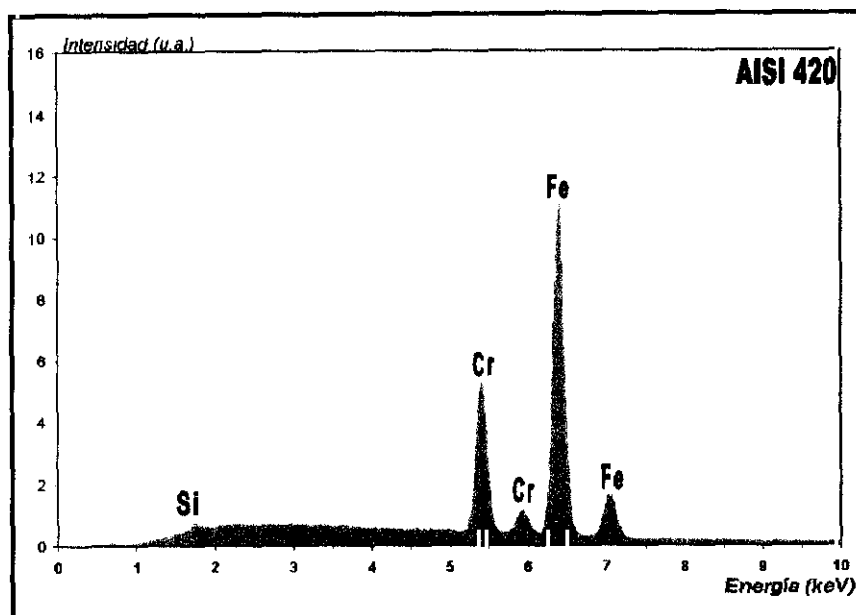
AV, 15 keV;  
TC, 4,5  $\mu$ s;  
XRED, 3.500 c/s;  
AT, 200 s.



**Figura VI.4.**

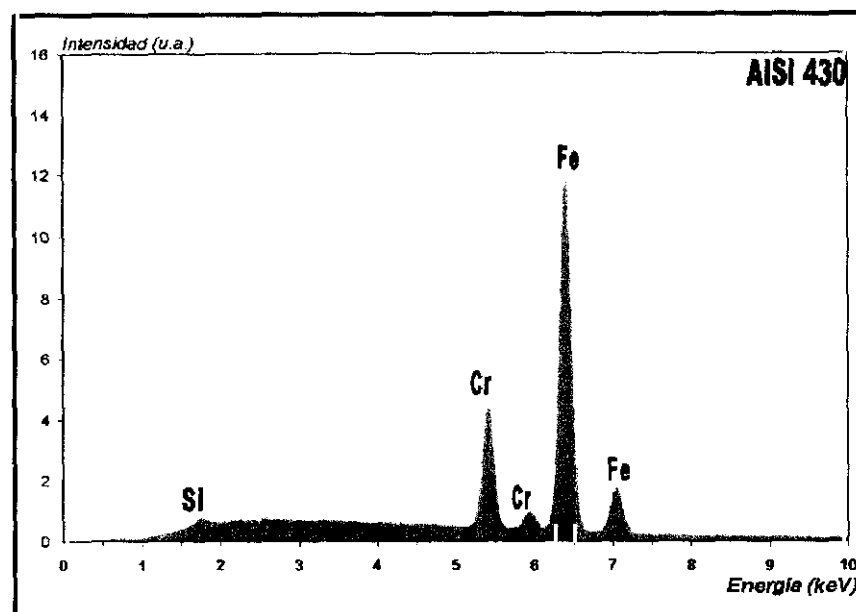
Espectro de emisión, hasta 10 keV, del acero AISI 410 S en las siguientes condiciones:

AV, 15 keV;  
TC, 4,5  $\mu$ s;  
XRED, 3.500 c/s;  
AT, 200 s.

**Figura VI.5.**

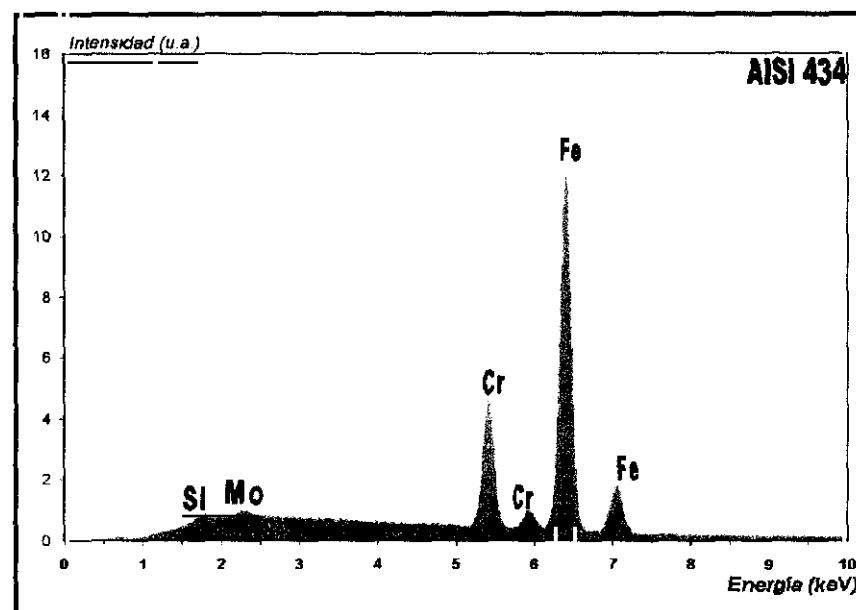
Espectro de emisión, hasta 10 keV, del acero AISI 420 en las siguientes condiciones:

AV, 15 keV;  
TC, 4,5  $\mu$ s;  
XRED, 3.500 c/s;  
AT, 200 s.

**Figura VI.6.**

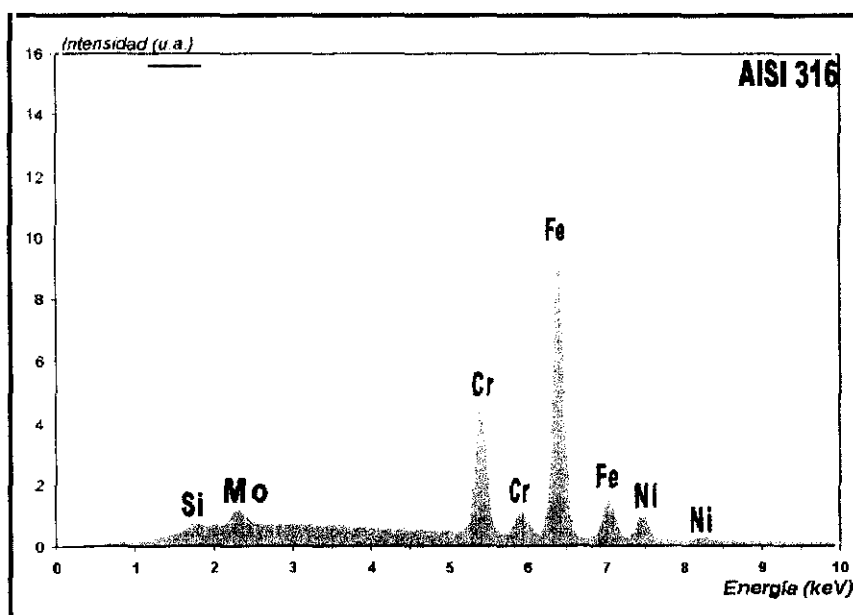
Espectro de emisión, hasta 10 keV, del acero AISI 430 en las siguientes condiciones:

AV, 15 keV;  
TC, 4,5  $\mu$ s;  
XRED, 3.500 c/s;  
AT, 200 s).

**Figura VI.7.**

Espectro de emisión, hasta 10 keV, del acero AISI 434 en las siguientes condiciones:

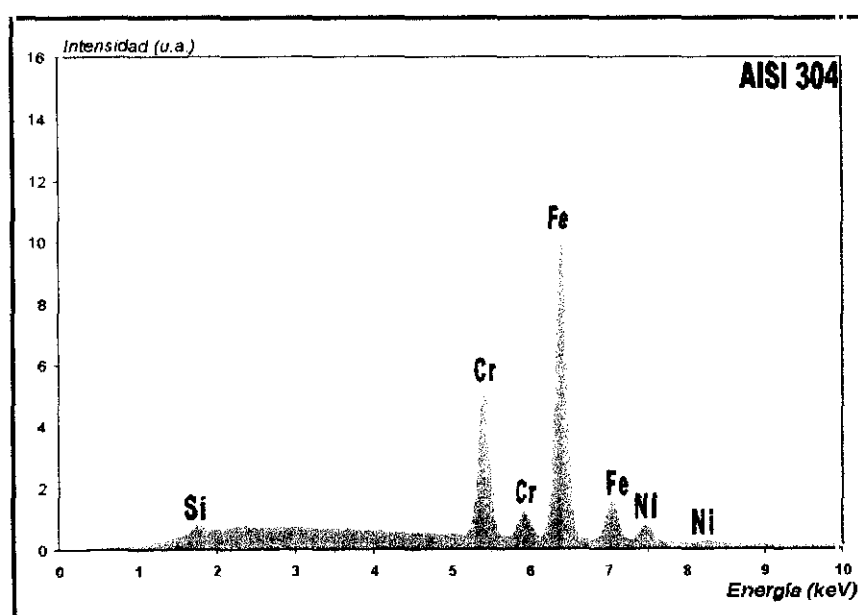
AV, 15 keV;  
TC, 4,5  $\mu$ s;  
XRED, 3.500 c/s;  
AT, 200 s.



**Figura VI.8.**

Espectro de emisión, hasta 10 keV, del acero AISI 316 en las siguientes condiciones:

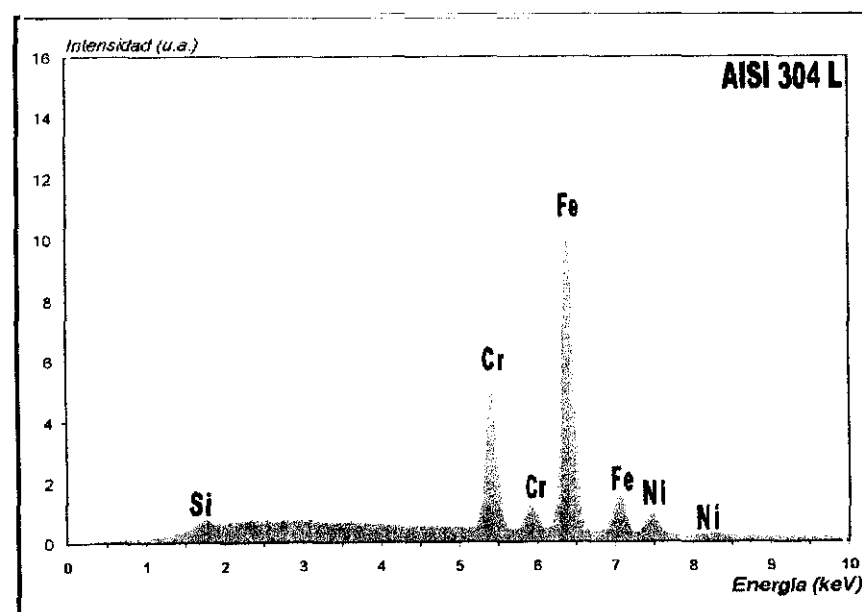
AV, 15 keV;  
TC, 4,5  $\mu$ s;  
XRED, 3.500 c/s;  
AT, 200 s.



**Figura VI.9.**

Espectro de emisión, hasta 10 keV, del acero AISI 304 en las siguientes condiciones:

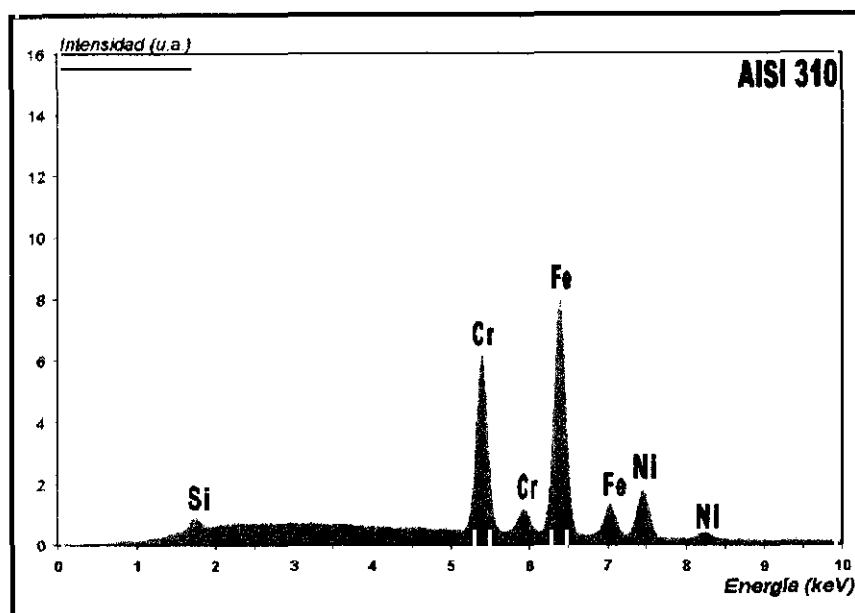
AV, 15 keV;  
TC, 4,5  $\mu$ s;  
XRED, 3.500 c/s;  
AT, 200 s.



**Figura VI.10.**

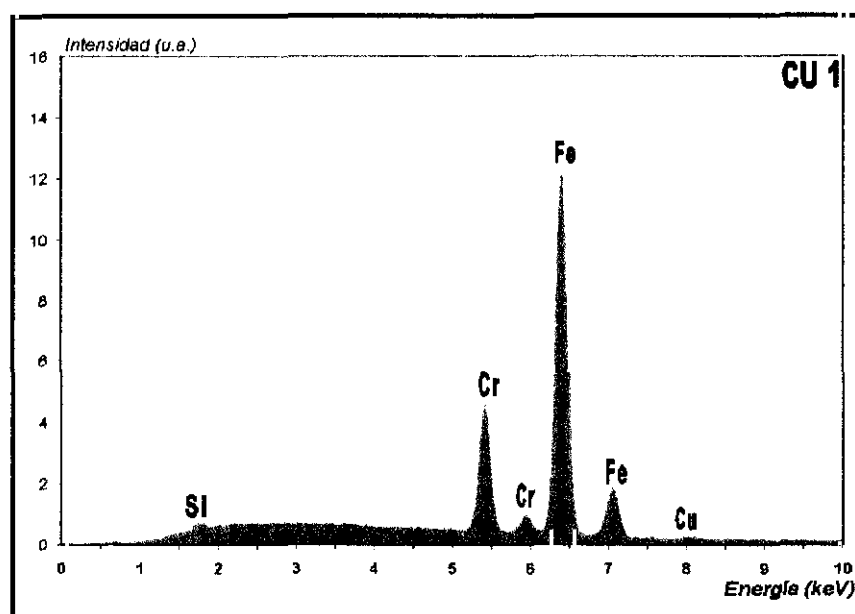
Espectro de emisión, hasta 10 keV, del acero AISI 304L en las siguientes condiciones:

AV, 15 keV;  
TC, 4,5  $\mu$ s;  
XRED, 3.500 c/s;  
AT, 200 s.

**Figura VI.11.**

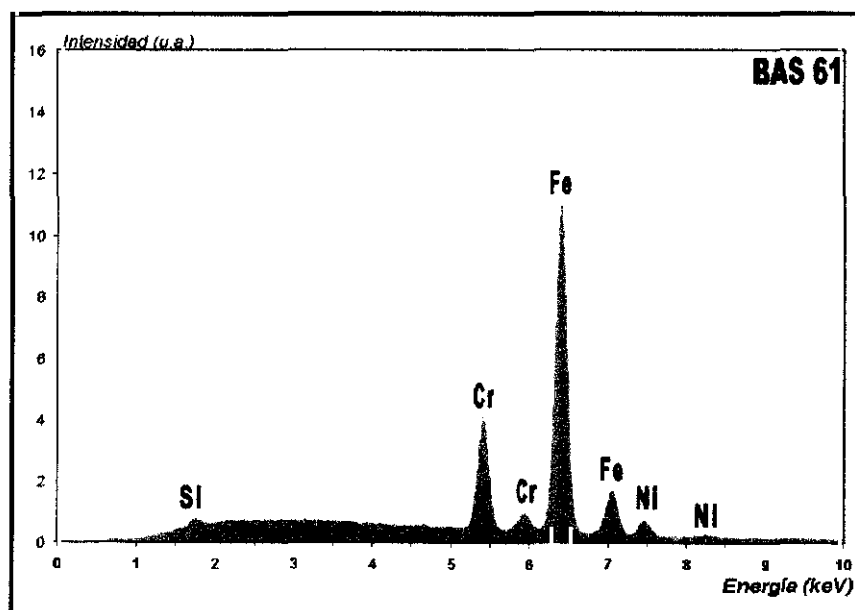
Espectro de emisión, hasta 10 keV, del acero AISI 310 en las siguientes condiciones:

AV, 15 keV;  
TC, 4,5  $\mu$ s;  
XRED, 3.500 c/s;  
AT, 200 s.

**Figura VI.12.**

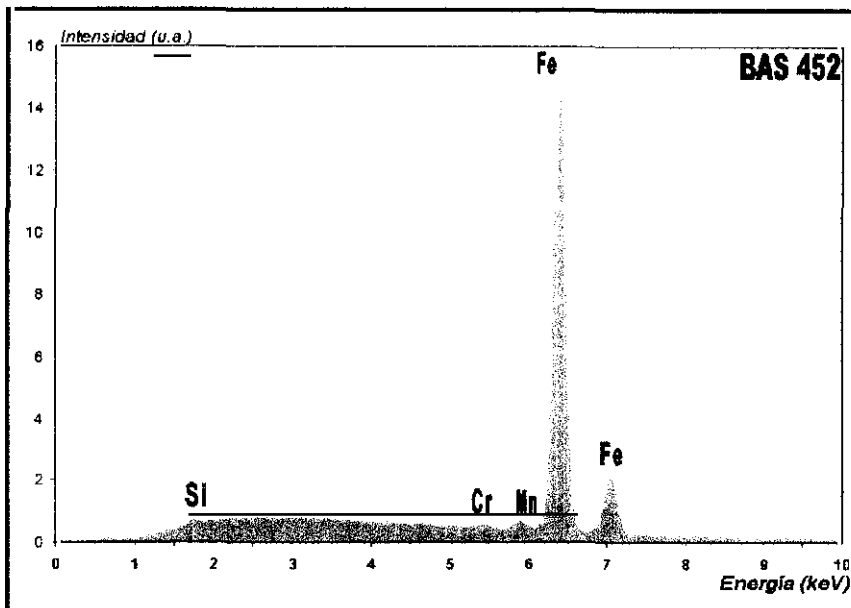
Espectro de emisión, hasta 10 keV, del acero CU 1 en las siguientes condiciones:

AV, 15 keV;  
TC, 4,5  $\mu$ s;  
XRED, 3.500 c/s;  
AT, 200 s.

**Figura VI.13.**

Espectro de emisión, hasta 10 keV, del acero BAS 61 en las siguientes condiciones:

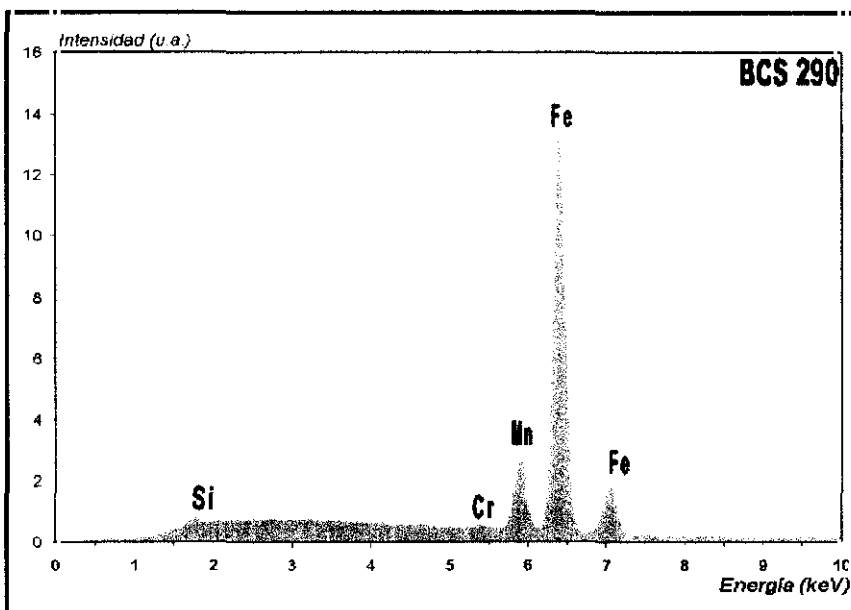
AV, 15 keV;  
TC, 4,5  $\mu$ s;  
XRED, 3.500 c/s;  
AT, 200 s.



**Figura VI.14.**

Espectro de emisión, hasta 10 keV, del acero BAS 452/1 en las siguientes condiciones:

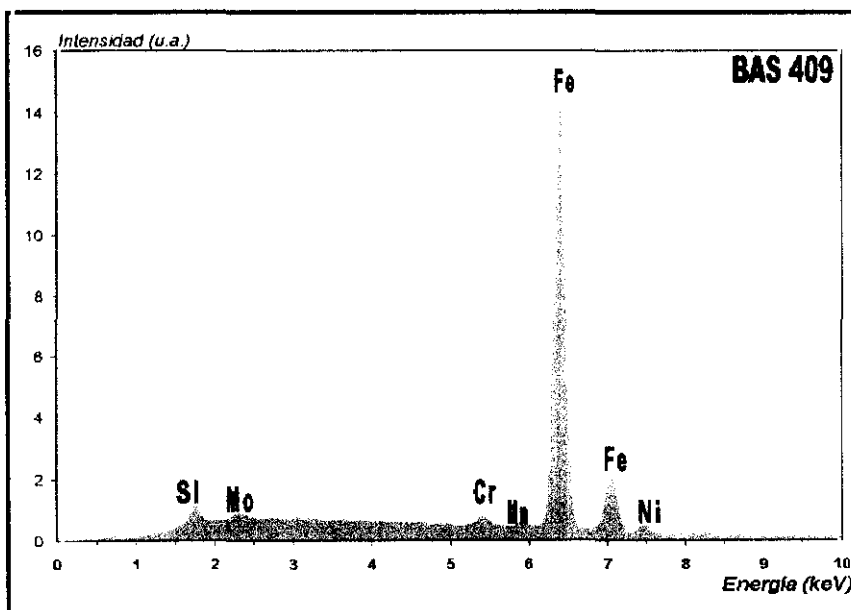
AV, 15 keV;  
TC, 4,5  $\mu$ s;  
XRED, 3.500 c/s;  
AT, 200 s.



**Figura VI.15.**

Espectro de emisión, hasta 10 keV, del acero BCS 290/2 en las siguientes condiciones:

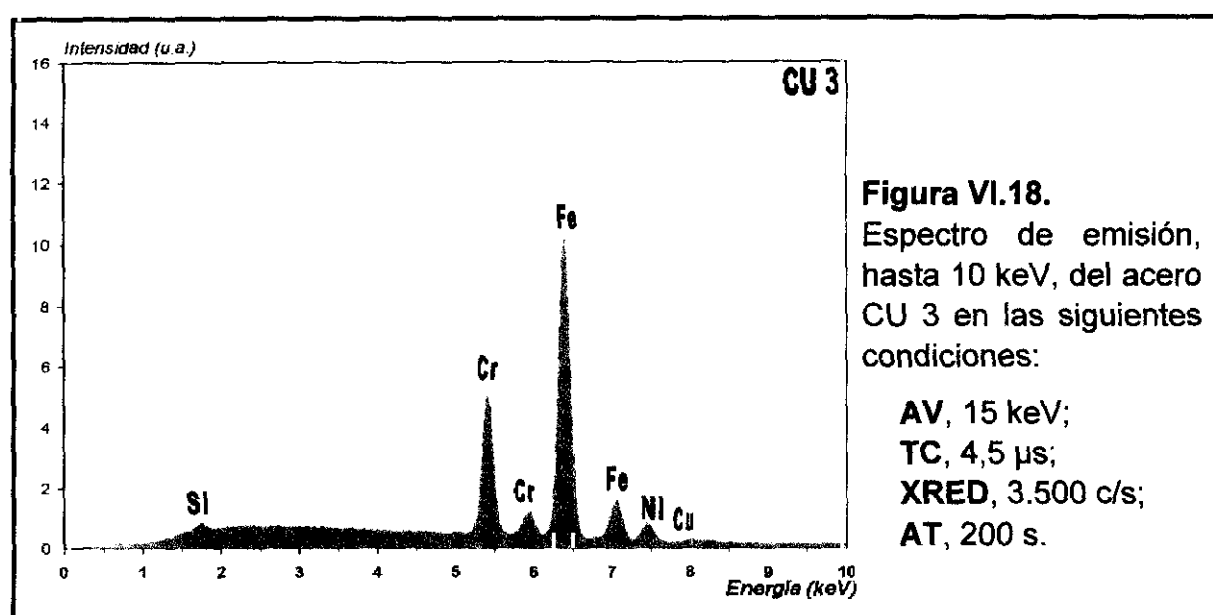
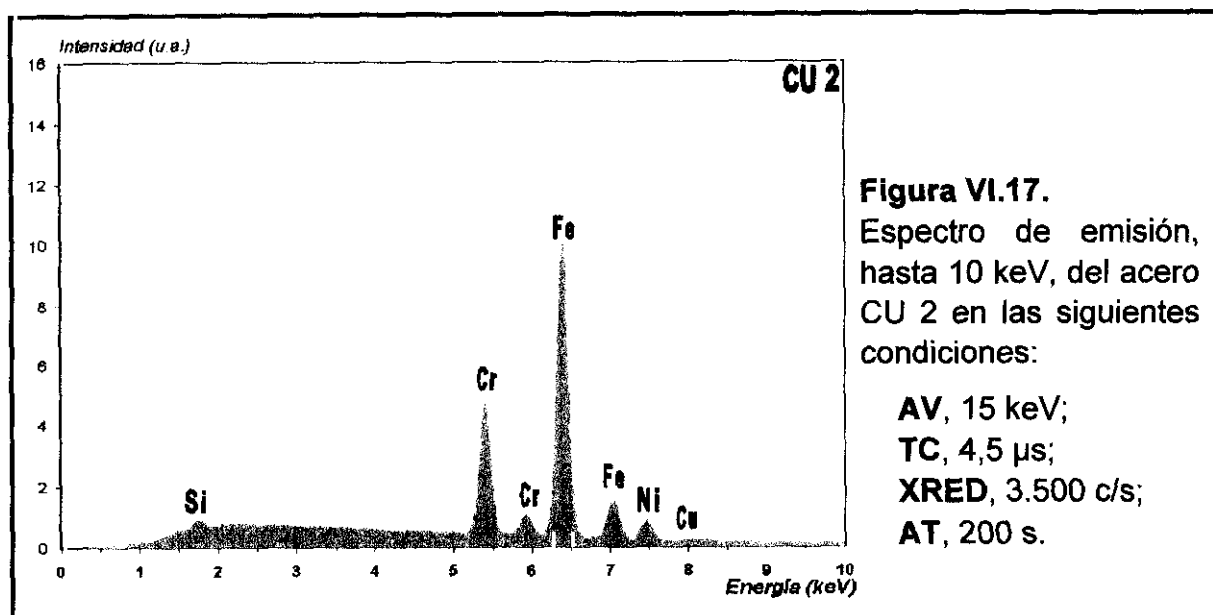
AV, 15 keV;  
TC, 4,5  $\mu$ s;  
XRED, 3.500 c/s;  
AT, 200 s.



**Figura VI.16.**

Espectro de emisión, hasta 10 keV, del acero BAS 409/1 en las siguientes condiciones:

AV, 15 keV;  
TC, 4,5  $\mu$ s;  
XRED, 3.500 c/s;  
AT, 200 s.



### VI.1.2.- EXTRACCIÓN DE LAS INTENSIDADES NETAS PARA LA BASE DE DATOS.

Los espectros adquiridos fueron tratados para extraer las intensidades netas de los elementos de interés. En primer lugar se eliminaron los picos de escape y seguidamente se modeló y se substrajo el ruido de fondo debido al frenado de los electrones en el acero. A continuación se deconvolucionaron para obtener las intensidades netas, y estas fueron promediadas. Todo este procedimiento se realizó tal como se describe en los apartados II.2.5.5 y II.2.6.1.1.



Una primera conclusión de la adquisición de datos, es que al tratarse de materiales esencialmente muy parecidos, todas son aleaciones metálicas con más del 50 % de hierro, el efecto matriz *debe* ser muy similar, y en concreto la cantidad de Rayos X producidos por electrón es prácticamente igual para todas las aleaciones.

Esto quiere decir que la densidad de corriente de sonda que es necesario aplicar para obtener 3.500 c/s es la misma en todas las aleaciones (independientemente del grado de aleación o de la estructura cristalina que presente).

Una consecuencia práctica muy importante de este aspecto, es que para analizar un acero desconocido no será imprescindible emplear una jaula de Faraday, sino que al aplicar las variables electrónicas en sus valores óptimos, para este sistema, la corriente de sonda aplicada es de 300 pA,  $\pm 2$  %. Esto representa una ventaja importante respecto a la forma habitual de trabajo en las microsondas electrónicas clásicas, ya que, cuando se trabaja con ese instrumento, normalmente para conseguir los mejores resultados hay que analizar en las mismas condiciones y en la misma sesión de trabajo tanto los patrones como la muestra problema. Sin embargo, en este caso, el método de trabajo desarrollado permite mayor flexibilidad, sólo hay que cuidar la preparación superficial de la muestra problema.

Otra consecuencia es que cuando se necesita ampliar el número de patrones (como ha sido el caso de los patrones de alto contenido en cobre), no es necesario construir un nuevo conjunto de patrones. Sólo es necesario asegurarse que el material cumple los requisitos de homogeneidad (química y estructural) y prepararlo superficialmente siguiendo el mismo procedimiento que se ha seguido para todos los materiales. Por seguridad, es necesario medir la corriente de sonda en una jaula de Faraday cuando se van a realizar las adquisiciones y comprobar que sigue siendo válida la aproximación tomada.

En la Tabla VI.1 se presentan todos los valores de intensidades netas (tras la deconvolución del espectro) de cada uno de los espectros tomados en los 17 materiales, previamente se han eliminado aquellos datos que, de acuerdo con los criterios expresados en los apartados II.2.5.6 y II.2.6.1.2, no deben ser considerados para el cálculo estadístico. También se han incluido las concentraciones certificadas para cada elemento en cada línea, es decir, en esta tabla se presenta la *base de datos completa* con la que debe trabajar el programa de regresión.

Esta tabla permite evaluar globalmente la fiabilidad estadística de los resultados de la regresión que se presentan a continuación.

**TABLA VI.1.- Base de datos de intensidades para la regresión.**

PATRÓN	SICR	CRCR	MNCR	FECR	NICR	CUCR	MOCR	SII	CRI	MNI	FEI	NII	CUI	MOI
AISI 304	0,38	18,38	1,47	70,73	8,16	0,25	0,33	17,54	.	25,13	923,64	58,95	2,82	4,89
AISI 304	0,38	18,38	1,47	70,73	8,16	0,25	0,33	16,20	403,57	26,45	914,20	68,99	2,94	5,31
AISI 304	0,38	18,38	1,47	70,73	8,16	0,25	0,33	16,86	406,40	25,03	924,34	65,62	3,26	5,95
AISI 304	0,38	18,38	1,47	70,73	8,16	0,25	0,33	15,38	403,80	27,22	910,93	67,35	2,72	5,42
AISI 304	0,38	18,38	1,47	70,73	8,16	0,25	0,33	15,60	410,81	25,05	917,66	60,90	2,84	5,35
AISI 304	0,38	18,38	1,47	70,73	8,16	0,25	0,33	14,90	405,75	24,36	918,87	64,75	3,35	5,18
AISI 304	0,38	18,38	1,47	70,73	8,16	0,25	0,33	16,78	408,98	27,32	917,70	68,01	3,22	6,01
AISI 304	0,38	18,38	1,47	70,73	8,16	0,25	0,33	15,90	416,88	25,55	927,89	63,10	2,91	5,08
AISI 304	0,38	18,38	1,47	70,73	8,16	0,25	0,33	17,16	401,85	26,00	912,57	68,55	2,75	4,71
AISI 304	0,38	18,38	1,47	70,73	8,16	0,25	0,33	17,32	404,50	24,82	934,04	62,28	2,92	4,28
AISI 304	0,38	18,38	1,47	70,73	8,16	0,25	0,33	17,97	413,82	26,21	916,76	62,97	.	5,20
AISI 304	0,38	18,38	1,47	70,73	8,16	0,25	0,33	16,54	408,26	26,12	915,40	63,52	2,44	3,92
AISI 304	0,38	18,38	1,47	70,73	8,16	0,25	0,33	14,96	413,16	24,33	927,70	61,13	2,83	4,84
AISI 304	0,38	18,38	1,47	70,73	8,16	0,25	0,33	16,05	401,76	26,04	921,15	66,56	3,05	5,08
AISI 304	0,38	18,38	1,47	70,73	8,16	0,25	0,33	15,00	413,89	23,87	930,95	59,85	2,87	4,04
AISI 304	0,38	18,38	1,47	70,73	8,16	0,25	0,33	16,61	403,00	27,60	915,85	.	3,43	4,65
AISI 304	0,38	18,38	1,47	70,73	8,16	0,25	0,33	15,24	411,18	26,07	924,00	62,82	2,85	4,92
AISI 304	0,38	18,38	1,47	70,73	8,16	0,25	0,33	16,84	412,58	25,40	928,13	60,60	.	4,77
AISI 304	0,38	18,38	1,47	70,73	8,16	0,25	0,33	15,93	407,77	25,18	924,71	65,99	3,07	4,13
AISI 304	0,38	18,38	1,47	70,73	8,16	0,25	0,33	16,81	404,63	25,18	908,56	64,00	3,14	5,15
AISI 304L	0,38	18,29	1,36	69,87	9,26	0,19	0,28	14,67	418,94	24,52	934,53	74,46	2,86	3,23
AISI 304L	0,38	18,29	1,36	69,87	9,26	0,19	0,28	16,43	416,03	22,38	920,69	73,02	3,01	3,83
AISI 304L	0,38	18,29	1,36	69,87	9,26	0,19	0,28	16,69	417,74	23,49	933,44	71,46	2,88	4,13
AISI 304L	0,38	18,29	1,36	69,87	9,26	0,19	0,28	15,99	413,17	.	.	75,19	2,75	4,05
AISI 304L	0,38	18,29	1,36	69,87	9,26	0,19	0,28	.	.	23,81	924,40	76,32	3,34	.
AISI 304L	0,38	18,29	1,36	69,87	9,26	0,19	0,28	15,11	421,06	23,38	933,45	.	2,46	3,40
AISI 304L	0,38	18,29	1,36	69,87	9,26	0,19	0,28	14,51	414,47	24,01	926,94	70,01	2,64	3,64
AISI 304L	0,38	18,29	1,36	69,87	9,26	0,19	0,28	14,55	419,48	25,69	931,75	74,07	3,44	2,90
AISI 304L	0,38	18,29	1,36	69,87	9,26	0,19	0,28	15,98	415,05	23,39	932,98	73,44	2,40	3,93
AISI 304L	0,38	18,29	1,36	69,87	9,26	0,19	0,28	17,05	418,53	24,80	937,15	71,22	2,66	3,58
AISI 304L	0,38	18,29	1,36	69,87	9,26	0,19	0,28	15,01	420,42	25,37	932,21	76,61	2,03	3,07
AISI 304L	0,38	18,29	1,36	69,87	9,26	0,19	0,28	14,13	423,82	24,28	.	74,06	2,38	3,69
AISI 304L	0,38	18,29	1,36	69,87	9,26	0,19	0,28	14,46	418,04	24,46	924,20	73,71	3,04	3,05
AISI 304L	0,38	18,29	1,36	69,87	9,26	0,19	0,28	16,81	414,65	25,34	927,78	73,67	2,06	3,53
AISI 304L	0,38	18,29	1,36	69,87	9,26	0,19	0,28	15,23	413,80	25,00	929,24	74,41	2,75	3,04

**PATRÓN**, identificación de la muestra patrón. **SICR, CRCR, MNCR, FECR, NICR, CUCR y MOCR** son las Concentraciones certificadas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno, respectivamente. **SII, CRI, MNI, FEI, NII, CUI y MOI** son las Intensidades medidas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno en cada espectro individual, respectivamente. Las posiciones ocupadas por un punto corresponden a valores que se encuentran fuera de los márgenes de exclusión.

PATRÓN	SICR	CRCR	MNCR	FECR	NICR	CUCR	MOCR	SII	CRI	MNI	FEI	NII	CUI	MOI
AIISI 304L	0,38	18,29	1,36	69,87	9,26	0,19	0,28	14,85	417,03	23,16	926,41	70,97	3,05	4,13
AIISI 304L	0,38	18,29	1,36	69,87	9,26	0,19	0,28	16,69	416,99	23,45	926,39	74,14	2,97	3,51
AIISI 304L	0,38	18,29	1,36	69,87	9,26	0,19	0,28	14,28	421,21	24,62	937,35	71,30	2,46	3,20
AIISI 304L	0,38	18,29	1,36	69,87	9,26	0,19	0,28	14,33	419,87	23,96	934,10	72,76	2,81	4,10
AIISI 304L	0,38	18,29	1,36	69,87	9,26	0,19	0,28	16,34	418,21	23,92	939,47	72,61	2,69	4,53
AIISI 316	0,27	17,06	1,15	68,06	10,69	0,23	2,21	15,91	371,45	20,38	855,91	77,91	2,27	33,68
AIISI 316	0,27	17,06	1,15	68,06	10,69	0,23	2,21	15,36	374,77	19,52	880,74	81,45	2,20	30,04
AIISI 316	0,27	17,06	1,15	68,06	10,69	0,23	2,21	16,65	370,30	20,74	876,76	86,70	3,23	31,97
AIISI 316	0,27	17,06	1,15	68,06	10,69	0,23	2,21	14,77	369,22	18,94	868,12	78,31	2,90	32,49
AIISI 316	0,27	17,06	1,15	68,06	10,69	0,23	2,21	14,61	362,90	18,49	857,68	82,31	2,08	30,46
AIISI 316	0,27	17,06	1,15	68,06	10,69	0,23	2,21	12,84	380,62	21,91	879,01	85,15	2,95	31,24
AIISI 316	0,27	17,06	1,15	68,06	10,69	0,23	2,21	14,55	368,11	20,04	859,11	79,80	2,23	31,44
AIISI 316	0,27	17,06	1,15	68,06	10,69	0,23	2,21	16,03	372,09	19,54	867,22	79,26	3,24	31,38
AIISI 316	0,27	17,06	1,15	68,06	10,69	0,23	2,21		369,76	19,86	853,42	77,23	2,57	
AIISI 316	0,27	17,06	1,15	68,06	10,69	0,23	2,21	13,83	368,97				3,21	34,20
AIISI 316	0,27	17,06	1,15	68,06	10,69	0,23	2,21	14,39	368,63	19,36	868,79	77,36	2,27	31,85
AIISI 316	0,27	17,06	1,15	68,06	10,69	0,23	2,21	16,11	362,51	19,68	855,22	84,33	2,66	32,79
AIISI 316	0,27	17,06	1,15	68,06	10,69	0,23	2,21	13,56	367,05	19,14	858,42	79,12	2,37	30,84
AIISI 316	0,27	17,06	1,15	68,06	10,69	0,23	2,21	13,59	370,72	20,53	860,47	78,09	1,99	32,93
AIISI 316	0,27	17,06	1,15	68,06	10,69	0,23	2,21	15,28	379,50	20,07	848,26	78,08	2,35	34,59
AIISI 316	0,27	17,06	1,15	68,06	10,69	0,23	2,21	14,86		20,87	864,29	86,12	2,47	30,38
AIISI 316	0,27	17,06	1,15	68,06	10,69	0,23	2,21	13,92	360,59	19,40	866,01	88,06	2,84	28,50
AIISI 316	0,27	17,06	1,15	68,06	10,69	0,23	2,21	14,58	364,83	18,81	858,23	80,62	2,75	30,10
AIISI 316	0,27	17,06	1,15	68,06	10,69	0,23	2,21	14,22	378,14	18,19	871,19	72,70	2,53	30,99
AIISI 316	0,27	17,06	1,15	68,06	10,69	0,23	2,21	14,10	364,91	19,19	871,81	84,15	2,87	29,37
AIISI 310	0,98	24,21	0,29	54,84	19,21	0,05	0,10	26,59	522,51	6,87	728,95	152,40	2,67	1,26
AIISI 310	0,98	24,21	0,29	54,84	19,21	0,05	0,10	21,74	524,71	6,06	743,04	153,51	3,50	0,73
AIISI 310	0,98	24,21	0,29	54,84	19,21	0,05	0,10	25,52	522,53	6,70	757,69	155,00	2,40	0,94
AIISI 310	0,98	24,21	0,29	54,84	19,21	0,05	0,10	27,64	549,32	7,10	727,84	157,31		1,60
AIISI 310	0,98	24,21	0,29	54,84	19,21	0,05	0,10	28,53	538,38	6,63	742,76	158,70	2,97	1,64
AIISI 310	0,98	24,21	0,29	54,84	19,21	0,05	0,10	28,03		6,28	718,64	151,48	3,07	1,21
AIISI 310	0,98	24,21	0,29	54,84	19,21	0,05	0,10	29,06	541,71	5,86	744,87	155,59	2,58	1,38
AIISI 310	0,98	24,21	0,29	54,84	19,21	0,05	0,10	26,45	536,69	7,85	739,85	159,73	3,63	1,01
AIISI 310	0,98	24,21	0,29	54,84	19,21	0,05	0,10	25,21	548,19	6,66	730,82	158,79	3,28	0,68
AIISI 310	0,98	24,21	0,29	54,84	19,21	0,05	0,10		510,77	6,21	746,10	150,70	3,00	
AIISI 310	0,98	24,21	0,29	54,84	19,21	0,05	0,10	21,13	519,28	6,28	767,60	153,68	3,05	0,77
AIISI 310	0,98	24,21	0,29	54,84	19,21	0,05	0,10	24,11	536,05	7,17	744,36	158,03	2,84	1,50
AIISI 310	0,98	24,21	0,29	54,84	19,21	0,05	0,10	27,66	552,38	7,75	732,61	160,37	3,07	1,80
AIISI 310	0,98	24,21	0,29	54,84	19,21	0,05	0,10	24,06	523,51	6,31	768,72	151,33	2,76	0,87

**PATRÓN**, Identificación de la muestra patrón. **SICR, CRCR, MNCR, FECR, NICR, CUCR y MOCR** son las Concentraciones certificadas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno, respectivamente. **SII, CRI, MNI, FEI, NII, CUI y MOI** son las Intensidades medidas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno en cada espectro individual, respectivamente. Las posiciones ocupadas por un punto corresponden a valores que se encuentran fuera de los márgenes de exclusión.

PATRÓN	SICR	CRCR	MNCR	FECR	NICR	CUCR	MOCR	SII	CRI	MNI	FEI	NII	CUI	MOI
AISI 310	0,98	24,21	0,29	54,84	19,21	0,05	0,10	23,48	527,18	7,03	756,69	153,43	3,06	1,01
AISI 310	0,98	24,21	0,29	54,84	19,21	0,05	0,10	23,32	523,91	5,24	762,98	154,77	2,86	1,41
AISI 310	0,98	24,21	0,29	54,84	19,21	0,05	0,10	27,70	554,26	7,00	722,67	161,68	3,07	1,51
AISI 310	0,98	24,21	0,29	54,84	19,21	0,05	0,10	25,26	536,37	6,18	748,73	158,04	3,43	0,86
AISI 310	0,98	24,21	0,29	54,84	19,21	0,05	0,10	27,52	550,59		738,72	164,20	2,75	1,85
AISI 310	0,98	24,21	0,29	54,84	19,21	0,05	0,10	29,73	573,05	6,63	710,82	163,12	2,89	1,76
AISI 420	0,45	13,42	0,83	84,78	0,15	0,04	0,00			15,06		0,89	1,07	3,14
AISI 420	0,45	13,42	0,83	84,78	0,15	0,04	0,00	20,27	246,90	13,16	1098,47	1,14	0,31	2,41
AISI 420	0,45	13,42	0,83	84,78	0,15	0,04	0,00	18,95	251,03	14,78	1123,27	0,73	0,41	1,54
AISI 420	0,45	13,42	0,83	84,78	0,15	0,04	0,00	18,15	297,47	13,22	1098,69	0,79	0,62	2,76
AISI 420	0,45	13,42	0,83	84,78	0,15	0,04	0,00	19,70	334,53	12,93	1067,02	1,52	0,85	1,86
AISI 420	0,45	13,42	0,83	84,78	0,15	0,04	0,00	18,30				1,42	0,83	1,58
AISI 420	0,45	13,42	0,83	84,78	0,15	0,04	0,00	20,07	253,89	13,99	1134,63	0,98	1,28	2,57
AISI 420	0,45	13,42	0,83	84,78	0,15	0,04	0,00	19,83	241,43	13,77	1112,65	1,33	0,49	1,28
AISI 420	0,45	13,42	0,83	84,78	0,15	0,04	0,00	20,51	251,30	13,60	1128,52	0,85	1,04	2,08
AISI 420	0,45	13,42	0,83	84,78	0,15	0,04	0,00	21,12	243,46	13,84	1116,24	0,52	0,34	2,15
AISI 420	0,45	13,42	0,83	84,78	0,15	0,04	0,00	18,95	297,81	13,99	1088,94	0,62	1,09	2,53
AISI 420	0,45	13,42	0,83	84,78	0,15	0,04	0,00	20,76	258,48	14,03	1106,49	1,18	0,78	2,03
AISI 420	0,45	13,42	0,83	84,78	0,15	0,04	0,00	18,92	249,54	13,79	1106,28	0,95	0,73	2,87
AISI 420	0,45	13,42	0,83	84,78	0,15	0,04	0,00	20,56	265,79	12,39	1115,65	0,89	0,91	1,38
AISI 420	0,45	13,42	0,83	84,78	0,15	0,04	0,00	19,08	248,62	13,40	1128,39	0,90	0,97	2,74
AISI 420	0,45	13,42	0,83	84,78	0,15	0,04	0,00	20,39	245,42	14,62	1120,81	0,52	1,18	3,31
AISI 420	0,45	13,42	0,83	84,78	0,15	0,04	0,00	18,43	251,88	13,00	1111,92	1,00	0,64	2,27
AISI 420	0,45	13,42	0,83	84,78	0,15	0,04	0,00	19,84	253,82	13,15	1114,84	1,25	0,72	2,33
AISI 420	0,45	13,42	0,83	84,78	0,15	0,04	0,00	20,92	244,95	14,17	1117,17	1,19	1,08	2,17
AISI 420	0,45	13,42	0,83	84,78	0,15	0,04	0,00	21,04	324,20	12,29	1051,79	1,11	1,03	3,45
AISI 410S	0,43	12,25	0,51	86,51	0,14	0,07	0,02	15,27	272,89	10,28	1150,83	0,89	0,90	2,52
AISI 410S	0,43	12,25	0,51	86,51	0,14	0,07	0,02	18,50	285,89	8,79	1127,38	0,61	1,25	
AISI 410S	0,43	12,25	0,51	86,51	0,14	0,07	0,02	16,49	271,42	9,10	1133,11	1,14	0,79	2,56
AISI 410S	0,43	12,25	0,51	86,51	0,14	0,07	0,02	16,98	264,71	9,03	1138,17	0,87	0,54	2,53
AISI 410S	0,43	12,25	0,51	86,51	0,14	0,07	0,02	16,99	266,86	11,05	1145,03		1,03	2,89
AISI 410S	0,43	12,25	0,51	86,51	0,14	0,07	0,02	17,17	277,70	8,90	1127,13	0,78	0,84	2,10
AISI 410S	0,43	12,25	0,51	86,51	0,14	0,07	0,02	17,43	270,22	10,88	1125,44	0,52	0,67	2,44
AISI 410S	0,43	12,25	0,51	86,51	0,14	0,07	0,02	18,01	273,52	9,02	1132,58	1,01	0,70	3,40
AISI 410S	0,43	12,25	0,51	86,51	0,14	0,07	0,02	15,97	259,60	11,27	1128,59	1,41	1,04	2,82
AISI 410S	0,43	12,25	0,51	86,51	0,14	0,07	0,02	16,44	279,81	10,63	1131,84	0,58	1,08	2,55
AISI 410S	0,43	12,25	0,51	86,51	0,14	0,07	0,02	15,84	269,48	9,27	1125,79	1,52	0,95	2,72
AISI 410S	0,43	12,25	0,51	86,51	0,14	0,07	0,02	17,66	267,29	8,51	1128,69	1,07	0,68	2,13
AISI 410S	0,43	12,25	0,51	86,51	0,14	0,07	0,02		277,88	8,77	1132,18	0,94		3,09

**PATRÓN**, Identificación de la muestra patrón. **SICR, CRCR, MNCR, FECR, NICR, CUCR y MOCR** son las Concentraciones certificadas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno, respectivamente. **SII, CRI, MNI, FEI, NII, CUI y MOI** son las Intensidades medidas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno en cada espectro individual, respectivamente. Las posiciones ocupadas por un punto corresponden a valores que se encuentran fuera de los márgenes de exclusión.

PATRÓN	SICR	CRCR	MNCR	FECR	NICR	CUCR	MOCR	SII	CRI	MNI	FEI	NII	CUI	MOI
AISI 410S	0,43	12,25	0,51	86,51	0,14	0,07	0,02	17,07	277,66	8,48	1107,02	0,68	0,70	3,37
AISI 410S	0,43	12,25	0,51	86,51	0,14	0,07	0,02	16,51	286,59	6,77	1108,11	0,80	0,65	2,07
AISI 410S	0,43	12,25	0,51	86,51	0,14	0,07	0,02	18,60	283,03		1121,25	0,73	0,96	3,94
AISI 410S	0,43	12,25	0,51	86,51	0,14	0,07	0,02	15,73	264,84	10,11	1126,98	1,29	0,89	1,72
AISI 410S	0,43	12,25	0,51	86,51	0,14	0,07	0,02	18,11	263,12	8,92	1113,79	0,89	0,87	3,60
AISI 410S	0,43	12,25	0,51	86,51	0,14	0,07	0,02	17,82	253,90	9,90	1138,62	0,79	0,70	2,81
AISI 410S	0,43	12,25	0,51	86,51	0,14	0,07	0,02	15,59		8,40		0,74	0,68	2,20
AISI410 <sub>Lma</sub>	0,27	11,03	0,86	87,34	0,38	0,07	0,00	12,07	251,62	14,57	1140,22	2,78	1,00	0,85
AISI410 <sub>Lma</sub>	0,27	11,03	0,86	87,34	0,38	0,07	0,00	12,92	257,98	14,85	1130,81	2,96	1,05	0,85
AISI410 <sub>Lma</sub>	0,27	11,03	0,86	87,34	0,38	0,07	0,00	11,03	254,85	15,58	1137,07	2,73	1,13	1,17
AISI410 <sub>Lma</sub>	0,27	11,03	0,86	87,34	0,38	0,07	0,00	12,65	252,17	15,50	1143,81	3,05	1,25	1,30
AISI410 <sub>Lma</sub>	0,27	11,03	0,86	87,34	0,38	0,07	0,00	11,99	250,96	14,70	1133,66	2,06	0,89	1,13
AISI410 <sub>Lma</sub>	0,27	11,03	0,86	87,34	0,38	0,07	0,00	13,00	247,84	14,23	1125,71	2,42		1,92
AISI410 <sub>Lma</sub>	0,27	11,03	0,86	87,34	0,38	0,07	0,00	11,31	251,99	15,05	1124,43	1,67	1,07	1,38
AISI410 <sub>Lma</sub>	0,27	11,03	0,86	87,34	0,38	0,07	0,00	11,46	251,72	16,16	1118,23	2,32	0,58	
AISI410 <sub>Lma</sub>	0,27	11,03	0,86	87,34	0,38	0,07	0,00	12,27	244,31	14,35	1105,66	2,48	0,72	1,85
AISI410 <sub>Lma</sub>	0,27	11,03	0,86	87,34	0,38	0,07	0,00	10,82	247,24	14,72	1119,52	2,07	0,90	1,67
AISI410 <sub>Lma</sub>	0,27	11,03	0,86	87,34	0,38	0,07	0,00	12,25	253,78	15,10	1133,08	2,19	1,30	1,23
AISI410 <sub>Lma</sub>	0,27	11,03	0,86	87,34	0,38	0,07	0,00	11,87	253,74	13,72	1123,90	2,00	0,89	1,95
AISI410 <sub>Lma</sub>	0,27	11,03	0,86	87,34	0,38	0,07	0,00	13,61	244,58	14,58		2,18	1,03	
AISI410 <sub>Lma</sub>	0,27	11,03	0,86	87,34	0,38	0,07	0,00	12,41	247,52	13,80	1119,59	2,50	1,17	1,00
AISI410 <sub>Lma</sub>	0,27	11,03	0,86	87,34	0,38	0,07	0,00	11,16	253,27	14,83	1125,82	2,24	1,26	1,46
AISI410 <sub>Lma</sub>	0,27	11,03	0,86	87,34	0,38	0,07	0,00		256,12	15,81	1133,93	2,24	1,37	0,89
AISI410 <sub>Lma</sub>	0,27	11,03	0,86	87,34	0,38	0,07	0,00	11,77	249,14	15,38	1123,09		0,87	0,86
AISI410 <sub>Lma</sub>	0,27	11,03	0,86	87,34	0,38	0,07	0,00	12,54	252,05	15,82	1124,30	2,56	1,14	1,25
AISI410 <sub>Lma</sub>	0,27	11,03	0,86	87,34	0,38	0,07	0,00	13,10	248,91	14,44	1126,29	2,58	1,23	1,56
AISI410 <sub>Lma</sub>	0,27	11,03	0,86	87,34	0,38	0,07	0,00	11,10	249,55	14,56	1123,21	2,25	1,42	1,23
AISI 430	0,32	16,32	0,37	82,67	0,16	0,04	0,00		361,73	5,99	1075,50	1,28	0,70	2,64
AISI 430	0,32	16,32	0,37	82,67	0,16	0,04	0,00		359,89	4,82	1050,63	1,06	1,05	2,60
AISI 430	0,32	16,32	0,37	82,67	0,16	0,04	0,00	16,42	353,34	7,24	1059,13	0,71	0,70	2,53
AISI 430	0,32	16,32	0,37	82,67	0,16	0,04	0,00	16,47	363,96	6,12	1064,80	1,09	1,01	1,53
AISI 430	0,32	16,32	0,37	82,67	0,16	0,04	0,00	16,81	354,10	7,03	1059,48	1,17	0,59	2,00
AISI 430	0,32	16,32	0,37	82,67	0,16	0,04	0,00	17,10	369,74	7,68	1048,57	1,07	0,61	1,99
AISI 430	0,32	16,32	0,37	82,67	0,16	0,04	0,00	17,53	361,41	6,13	1061,53	0,87	0,72	3,11
AISI 430	0,32	16,32	0,37	82,67	0,16	0,04	0,00	16,16	360,48	6,21	1075,04	1,31	0,43	2,57
AISI 430	0,32	16,32	0,37	82,67	0,16	0,04	0,00	15,64	352,28	5,43	1062,13	0,72	0,59	2,79
AISI 430	0,32	16,32	0,37	82,67	0,16	0,04	0,00	14,75		4,58		0,79	1,13	2,01
AISI 430	0,32	16,32	0,37	82,67	0,16	0,04	0,00	14,94	382,98	6,35	1029,04	0,70	0,76	2,21
AISI 430	0,32	16,32	0,37	82,67	0,16	0,04	0,00	16,42	418,58	5,37	1033,67	0,79	0,87	2,45

**PATRÓN**, Identificación de la muestra patrón. **SICR, CRCR, MNCR, FECR, NICR, CUCR y MOCR** son las Concentraciones certificadas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno, respectivamente. **SII, CRI, MNI, FEI, NII, CUI y MOI** son las Intensidades medidas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno en cada espectro individual, respectivamente. Las posiciones ocupadas por un punto corresponden a valores que se encuentran fuera de los márgenes de exclusión.

PATRÓN	SICR	CRCR	MNCR	FECR	NICR	CUCR	MOCR	SII	CRI	MNI	FEI	NII	CUI	MOI
AISI 430	0,32	16,32	0,37	82,67	0,16	0,04	0,00	15,58	361,66	6,91	1080,29	1,06	0,88	2,47
AISI 430	0,32	16,32	0,37	82,67	0,16	0,04	0,00	15,11	366,06	4,72	1066,62	1,27	0,86	2,62
AISI 430	0,32	16,32	0,37	82,67	0,16	0,04	0,00	16,40	341,44	5,67	1043,71	0,96	0,39	1,15
AISI 430	0,32	16,32	0,37	82,67	0,16	0,04	0,00	15,62	362,53	6,66	1065,00	0,89	0,58	1,51
AISI 430	0,32	16,32	0,37	82,67	0,16	0,04	0,00	15,88	364,43	6,36	1068,70	1,39	0,57	2,29
AISI 430	0,32	16,32	0,37	82,67	0,16	0,04	0,00	16,50	369,71	5,87	1062,45	1,18	0,81	3,21
AISI 430	0,32	16,32	0,37	82,67	0,16	0,04	0,00	15,00	348,18	6,96	1067,12	0,99	1,05	1,21
AISI 430	0,32	16,32	0,37	82,67	0,16	0,04	0,00	14,64	360,10	7,06	1068,08	1,09	0,58	2,65
AISI 434	0,34	16,36	0,30	81,59	0,18	0,10	1,00		378,95	4,84		1,35	1,05	
AISI 434	0,34	16,36	0,30	81,59	0,18	0,10	1,00	9,87	359,42	5,55	1043,13	1,03	0,98	13,29
AISI 434	0,34	16,36	0,30	81,59	0,18	0,10	1,00	13,70	367,01	5,91	1045,89	1,41	0,83	15,68
AISI 434	0,34	16,36	0,30	81,59	0,18	0,10	1,00	13,72	365,15	5,27	1036,12	1,21	1,03	13,81
AISI 434	0,34	16,36	0,30	81,59	0,18	0,10	1,00	13,69	378,59	4,66	1042,63	1,73	0,59	14,47
AISI 434	0,34	16,36	0,30	81,59	0,18	0,10	1,00	15,12	359,74	5,43	1051,59	0,89	1,29	14,72
AISI 434	0,34	16,36	0,30	81,59	0,18	0,10	1,00	13,88	355,91	4,99	1035,87	1,38	0,95	14,18
AISI 434	0,34	16,36	0,30	81,59	0,18	0,10	1,00	15,80	355,69	5,53	1045,51	1,21	0,68	13,90
AISI 434	0,34	16,36	0,30	81,59	0,18	0,10	1,00	12,73	365,38	6,22	1036,94	1,35	0,70	13,36
AISI 434	0,34	16,36	0,30	81,59	0,18	0,10	1,00		363,68		1060,52		1,38	10,38
AISI 434	0,34	16,36	0,30	81,59	0,18	0,10	1,00	10,93	356,69	5,31	1052,51	0,84	0,78	12,25
AISI 434	0,34	16,36	0,30	81,59	0,18	0,10	1,00	11,56	351,59	5,56	1035,62	1,03	0,60	12,36
AISI 434	0,34	16,36	0,30	81,59	0,18	0,10	1,00	8,65	364,57	6,20	1064,89	1,43	1,35	10,89
AISI 434	0,34	16,36	0,30	81,59	0,18	0,10	1,00	10,82	378,15	6,32	1048,59	0,90	1,00	13,80
AISI 434	0,34	16,36	0,30	81,59	0,18	0,10	1,00	13,83	366,03	5,88	1069,12	1,16	0,95	13,46
AISI 434	0,34	16,36	0,30	81,59	0,18	0,10	1,00	13,69	361,71	5,04	1050,47	1,18	0,72	13,26
AISI 434	0,34	16,36	0,30	81,59	0,18	0,10	1,00	13,34	355,78	6,20	1042,28	0,65	0,94	13,06
AISI 434	0,34	16,36	0,30	81,59	0,18	0,10	1,00	15,36	345,48	5,13		0,69	0,98	15,22
AISI 434	0,34	16,36	0,30	81,59	0,18	0,10	1,00	15,64	361,49	4,80	1062,23	1,03	1,03	14,29
AISI 434	0,34	16,36	0,30	81,59	0,18	0,10	1,00	12,29	358,31	5,15	1037,97	1,15	0,87	12,78
AISI410 <sub>Lmb</sub>	0,31	11,16	0,52	87,02	0,82	0,07	0,06	12,45		8,45	1143,26	6,46	1,14	3,23
AISI410 <sub>Lmb</sub>	0,31	11,16	0,52	87,02	0,82	0,07	0,06	13,12	259,64	10,00	1140,26	5,47	0,67	3,09
AISI410 <sub>Lmb</sub>	0,31	11,16	0,52	87,02	0,82	0,07	0,06	14,90	255,20	9,29	1125,05	5,50	1,13	3,12
AISI410 <sub>Lmb</sub>	0,31	11,16	0,52	87,02	0,82	0,07	0,06	14,58	254,93	9,28	1118,08	6,32	1,09	2,65
AISI410 <sub>Lmb</sub>	0,31	11,16	0,52	87,02	0,82	0,07	0,06	13,11	251,88	9,54	1121,29	5,11	0,96	2,34
AISI410 <sub>Lmb</sub>	0,31	11,16	0,52	87,02	0,82	0,07	0,06	14,20	252,06	9,22	1116,20	5,03	1,14	2,94
AISI410 <sub>Lmb</sub>	0,31	11,16	0,52	87,02	0,82	0,07	0,06	15,18	253,11	9,63	1098,74	6,42	0,94	3,24
AISI410 <sub>Lmb</sub>	0,31	11,16	0,52	87,02	0,82	0,07	0,06	15,01	248,84	8,80	1090,69	5,37	0,72	3,51
AISI410 <sub>Lmb</sub>	0,31	11,16	0,52	87,02	0,82	0,07	0,06	12,19	248,38	8,46	1084,66	5,24	0,70	4,21
AISI410 <sub>Lmb</sub>	0,31	11,16	0,52	87,02	0,82	0,07	0,06							
AISI410 <sub>Lmb</sub>	0,31	11,16	0,52	87,02	0,82	0,07	0,06			9,29		5,33	0,49	

**PATRÓN**, Identificación de la muestra patrón. **SICR, CRCR, MNCR, FECR, NICR, CUCR y MOCR** son las Concentraciones certificadas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno, respectivamente. **SII, CRI, MNI, FEI, NII, CUI y MOI** son las Intensidades medidas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno en cada espectro individual, respectivamente. Las posiciones ocupadas por un punto corresponden a valores que se encuentran fuera de los márgenes de exclusión.

PATRÓN	SICR	CRCR	MNCR	FECR	NICR	CUCR	MOCR	SII	CRI	MNI	FEI	NII	CUI	MOI
AISI410 <sub>Lmb</sub>	0,31	11,16	0,52	87,02	0,82	0,07	0,06	12,41	250,68	9,11	1092,80	5,35	0,68	2,31
AISI410 <sub>Lmb</sub>	0,31	11,16	0,52	87,02	0,82	0,07	0,06	15,31	251,89	8,58	1095,66	5,53	0,90	2,98
AISI410 <sub>Lmb</sub>	0,31	11,16	0,52	87,02	0,82	0,07	0,06	12,85	250,06	8,10	1088,08	5,10	0,89	2,41
AISI410 <sub>Lmb</sub>	0,31	11,16	0,52	87,02	0,82	0,07	0,06	14,38	249,48	9,72	1085,35	4,88	0,60	3,46
AISI410 <sub>Lmb</sub>	0,31	11,16	0,52	87,02	0,82	0,07	0,06	14,51	256,28	9,17	1079,18		0,88	2,86
AISI410 <sub>Lmb</sub>	0,31	11,16	0,52	87,02	0,82	0,07	0,06	14,89	250,84	7,83	1080,11	5,90	1,07	3,35
AISI410 <sub>Lmb</sub>	0,31	11,16	0,52	87,02	0,82	0,07	0,06	14,76	248,93	9,42	1083,74	5,91		3,31
AISI410 <sub>Lmb</sub>	0,31	11,16	0,52	87,02	0,82	0,07	0,06	12,16	240,09	8,55	1085,55	4,63	0,96	2,20
AISI410 <sub>Lmb</sub>	0,31	11,16	0,52	87,02	0,82	0,07	0,06	15,09	245,01	8,04	1069,65	5,75	0,61	1,73
BAS 409	1,46	0,94	0,44	93,31	3,06	0,05	0,65	34,95	32,61	9,47	1325,41	23,18	1,18	11,80
BAS 409	1,46	0,94	0,44	93,31	3,06	0,05	0,65	35,48	30,04	9,80	1296,60	23,55	0,71	8,62
BAS 409	1,46	0,94	0,44	93,31	3,06	0,05	0,65	34,24	30,32	9,48	1314,15	23,18	0,78	7,68
BAS 409	1,46	0,94	0,44	93,31	3,06	0,05	0,65		31,32	6,66	1289,81	23,02	1,14	12,77
BAS 409	1,46	0,94	0,44	93,31	3,06	0,05	0,65	33,33	28,84	9,32	1312,67	23,23	1,19	5,74
BAS 409	1,46	0,94	0,44	93,31	3,06	0,05	0,65	35,37	26,11	7,28	1285,87	22,14	0,71	6,34
BAS 409	1,46	0,94	0,44	93,31	3,06	0,05	0,65	34,25	28,62	8,96	1297,40	22,59	0,90	6,37
BAS 409	1,46	0,94	0,44	93,31	3,06	0,05	0,65		25,00	6,37	1300,81	19,77	0,92	6,53
BAS 409	1,46	0,94	0,44	93,31	3,06	0,05	0,65	35,65	29,43	6,90	1287,89	20,68	0,91	8,15
BAS 409	1,46	0,94	0,44	93,31	3,06	0,05	0,65	33,23	28,18	9,04	1275,81	24,45		9,32
BAS 409	1,46	0,94	0,44	93,31	3,06	0,05	0,65	35,46	26,83	8,35	1278,15	22,24	1,06	5,97
BAS 409	1,46	0,94	0,44	93,31	3,06	0,05	0,65	32,94	28,07	6,86	1309,47		0,97	6,89
BAS 409	1,46	0,94	0,44	93,31	3,06	0,05	0,65	34,66	27,27	8,97		22,55	1,00	4,66
BAS 409	1,46	0,94	0,44	93,31	3,06	0,05	0,65	32,84	28,17	8,15	1302,24	21,87	0,62	7,44
BAS 409	1,46	0,94	0,44	93,31	3,06	0,05	0,65	34,76	31,63	9,23	1299,07	22,16	0,83	7,96
BAS 409	1,46	0,94	0,44	93,31	3,06	0,05	0,65	32,78	30,83	8,27	1301,05	22,27	1,34	6,58
BAS 409	1,46	0,94	0,44	93,31	3,06	0,05	0,65	37,78	31,94	8,36	1286,00	24,33	0,81	
BAS 409	1,46	0,94	0,44	93,31	3,06	0,05	0,65	33,76	27,79	7,02	1308,37	20,22	1,25	6,55
BAS 409	1,46	0,94	0,44	93,31	3,06	0,05	0,65	33,05	28,25	7,46	1297,53	21,64	1,23	7,40
BAS 409	1,46	0,94	0,44	93,31	3,06	0,05	0,65	33,43	28,22	8,70	1276,41	22,58	0,54	8,15
BAS 452	0,06	0,07	1,30	97,79	0,19	0,22	0,05	5,61	9,64	22,62	1386,73	2,40	2,34	0,66
BAS 452	0,06	0,07	1,30	97,79	0,19	0,22	0,05	2,03	8,34	21,98	1349,41	2,18	3,05	0,86
BAS 452	0,06	0,07	1,30	97,79	0,19	0,22	0,05	2,70	9,22	17,41	1347,30	1,80	2,04	0,48
BAS 452	0,06	0,07	1,30	97,79	0,19	0,22	0,05	2,41	8,33	23,57	1339,62	1,37	2,82	0,49
BAS 452	0,06	0,07	1,30	97,79	0,19	0,22	0,05		8,25	30,17	1329,61	2,08	2,95	0,90
BAS 452	0,06	0,07	1,30	97,79	0,19	0,22	0,05	2,82	9,31	23,46	1334,84	2,47	2,43	0,25
BAS 452	0,06	0,07	1,30	97,79	0,19	0,22	0,05	2,50	9,36	22,14	1367,11	3,31	2,85	1,44
BAS 452	0,06	0,07	1,30	97,79	0,19	0,22	0,05	2,00	8,63	37,33	1310,79	2,08	2,75	1,07
BAS 452	0,06	0,07	1,30	97,79	0,19	0,22	0,05	1,71	7,82	24,59	1367,98	2,87	2,83	1,17
BAS 452	0,06	0,07	1,30	97,79	0,19	0,22	0,05	3,53	10,06	36,13	1349,79	3,47	2,99	1,02

**PATRÓN**, Identificación de la muestra patrón. **SICR, CRCR, MNCR, FECR, NICR, CUCR y MOCR** son las Concentraciones certificadas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno, respectivamente. **SII, CRI, MNI, FEI, NII, CUI y MOI** son las Intensidades medidas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno en cada espectro individual, respectivamente. Las posiciones ocupadas por un punto corresponden a valores que se encuentran fuera de los márgenes de exclusión.

PATRÓN	SICR	CRCR	MNCR	FECR	NICR	CUCR	MOCR	SII	CRI	MNI	FEI	NII	CUI	MOI
BAS 452	0,06	0,07	1,30	97,79	0,19	0,22	0,05	4,11	9,13	22,08	1377,35	2,26	3,51	0,83
BAS 452	0,06	0,07	1,30	97,79	0,19	0,22	0,05	2,19	.	.	1293,07	.	.	0,18
BAS 452	0,06	0,07	1,30	97,79	0,19	0,22	0,05	5,56	7,56	20,66	1307,74	2,11	2,50	1,46
BAS 452	0,06	0,07	1,30	97,79	0,19	0,22	0,05	.	7,15	18,89	1288,94	2,28	2,05	0,54
BAS 452	0,06	0,07	1,30	97,79	0,19	0,22	0,05	1,99	8,96	18,37	1371,89	2,24	2,95	0,64
BAS 452	0,06	0,07	1,30	97,79	0,19	0,22	0,05	2,12	9,48	26,76	1375,03	2,83	2,54	1,21
BAS 452	0,06	0,07	1,30	97,79	0,19	0,22	0,05	4,81	9,27	22,86	1361,48	2,03	2,73	0,53
BAS 452	0,06	0,07	1,30	97,79	0,19	0,22	0,05	2,26	9,18	29,80	1341,43	2,13	2,61	0,86
BAS 452	0,06	0,07	1,30	97,79	0,19	0,22	0,05	2,74	9,58	30,81	1330,17	2,14	2,31	1,57
BAS 452	0,06	0,07	1,30	97,79	0,19	0,22	0,05	2,11	9,33	23,49	1364,68	2,23	2,56	0,74
BAS 61	0,42	15,20	0,78	77,14	6,26	0,10	0,00	17,60	.	11,40	994,59	46,83	0,97	2,50
BAS 61	0,42	15,20	0,78	77,14	6,26	0,10	0,00	22,01	345,59	12,71	1005,11	47,72	0,46	4,46
BAS 61	0,42	15,20	0,78	77,14	6,26	0,10	0,00	.	335,82	11,41	1014,44	47,41	1,12	4,55
BAS 61	0,42	15,20	0,78	77,14	6,26	0,10	0,00	18,50	352,28	12,96	.	47,85	.	2,37
BAS 61	0,42	15,20	0,78	77,14	6,26	0,10	0,00	16,13	338,24	13,19	1016,20	45,31	0,86	2,24
BAS 61	0,42	15,20	0,78	77,14	6,26	0,10	0,00	15,54	342,76	13,73	1011,56	45,89	1,09	1,24
BAS 61	0,42	15,20	0,78	77,14	6,26	0,10	0,00	16,33	350,82	11,73	994,39	44,74	1,20	3,19
BAS 61	0,42	15,20	0,78	77,14	6,26	0,10	0,00	16,66	347,87	14,36	998,70	46,51	0,55	1,59
BAS 61	0,42	15,20	0,78	77,14	6,26	0,10	0,00	16,00	343,31	13,32	1008,98	49,44	0,89	1,11
BAS 61	0,42	15,20	0,78	77,14	6,26	0,10	0,00	16,55	325,52	12,68	1031,41	47,81	0,63	3,69
BAS 61	0,42	15,20	0,78	77,14	6,26	0,10	0,00	16,34	341,39	12,89	1010,68	49,88	0,87	1,45
BAS 61	0,42	15,20	0,78	77,14	6,26	0,10	0,00	17,52	341,71	12,94	1010,40	48,19	0,92	3,12
BAS 61	0,42	15,20	0,78	77,14	6,26	0,10	0,00	18,66	345,02	12,91	993,86	43,94	0,70	3,35
BAS 61	0,42	15,20	0,78	77,14	6,26	0,10	0,00	16,08	347,19	12,31	1016,80	45,77	0,90	2,21
BAS 61	0,42	15,20	0,78	77,14	6,26	0,10	0,00	17,64	346,29	13,32	1015,34	49,20	0,95	1,77
BAS 61	0,42	15,20	0,78	77,14	6,26	0,10	0,00	15,34	353,25	13,89	1017,80	49,07	0,58	2,54
BAS 61	0,42	15,20	0,78	77,14	6,26	0,10	0,00	18,48	336,04	12,57	1023,02	.	0,65	3,79
BAS 61	0,42	15,20	0,78	77,14	6,26	0,10	0,00	18,75	342,02	12,71	1016,11	46,17	1,24	2,06
BAS 61	0,42	15,20	0,78	77,14	6,26	0,10	0,00	.	.	.	.	.	.	.
BAS 61	0,42	15,20	0,78	77,14	6,26	0,10	0,00	17,85	346,26	13,85	1018,95	48,14	0,94	2,82
BCS 290	0,34	0,16	12,50	85,01	0,29	0,17	0,03	18,75	8,35	222,97	1195,67	2,73	1,84	3,30
BCS 290	0,34	0,16	12,50	85,01	0,29	0,17	0,03	15,70	10,11	216,84	1200,47	2,36	2,01	.
BCS 290	0,34	0,16	12,50	85,01	0,29	0,17	0,03	17,91	9,06	.	1180,04	2,50	1,92	3,55
BCS 290	0,34	0,16	12,50	85,01	0,29	0,17	0,03	16,85	8,71	211,92	1186,21	2,93	2,37	3,20
BCS 290	0,34	0,16	12,50	85,01	0,29	0,17	0,03	17,07	8,11	214,06	1185,25	2,35	1,96	3,55
BCS 290	0,34	0,16	12,50	85,01	0,29	0,17	0,03	16,60	8,88	218,37	1207,40	2,59	1,91	3,20
BCS 290	0,34	0,16	12,50	85,01	0,29	0,17	0,03	15,86	9,97	219,03	1203,93	3,00	.	3,11
BCS 290	0,34	0,16	12,50	85,01	0,29	0,17	0,03	15,65	9,95	219,08	1179,16	2,88	1,76	3,28
BCS 290	0,34	0,16	12,50	85,01	0,29	0,17	0,03	17,05	10,28	216,89	1192,83	.	2,29	3,93

**PATRÓN**, Identificación de la muestra patrón. **SICR, CRCR, MNCR, FECR, NICR, CUCR y MOCR** son las Concentraciones certificadas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno, respectivamente. **SII, CRI, MNI, FEI, NII, CUI y MOI** son las Intensidades medidas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno en cada espectro individual, respectivamente. Las posiciones ocupadas por un punto corresponden a valores que se encuentran fuera de los márgenes de exclusión.



PATRÓN	SICR	CRCR	MNCR	FECR	NICR	CUCR	MOCR	SII	CRI	MNI	FEI	NII	CUI	MOI
BCS 290	0,34	0,16	12,50	85,01	0,29	0,17	0,03	15,08	9,15	218,89	1198,46	3,41	2,32	3,85
BCS 290	0,34	0,16	12,50	85,01	0,29	0,17	0,03	17,61	9,72	225,56	1210,94	3,36	2,25	2,46
BCS 290	0,34	0,16	12,50	85,01	0,29	0,17	0,03	16,98	10,30	219,49	1208,77	2,59	2,40	3,91
BCS 290	0,34	0,16	12,50	85,01	0,29	0,17	0,03	16,70	8,99	224,58	1189,74	3,32	1,82	3,37
BCS 290	0,34	0,16	12,50	85,01	0,29	0,17	0,03	16,06	8,73	218,89	1185,05	3,27	2,20	3,87
BCS 290	0,34	0,16	12,50	85,01	0,29	0,17	0,03	14,87	9,11	217,02	1181,06	3,51	1,86	4,05
BCS 290	0,34	0,16	12,50	85,01	0,29	0,17	0,03	17,33	10,67	221,84	1203,28	3,19	2,21	3,56
BCS 290	0,34	0,16	12,50	85,01	0,29	0,17	0,03	17,54	9,21	227,32	1206,36	3,62	2,60	4,06
BCS 290	0,34	0,16	12,50	85,01	0,29	0,17	0,03	15,31	10,22	222,62	1193,48	2,82	2,33	2,88
BCS 290	0,34	0,16	12,50	85,01	0,29	0,17	0,03	16,71	9,12	219,75	1185,21	3,17	2,43	3,50
BCS 290	0,34	0,16	12,50	85,01	0,29	0,17	0,03	.	10,49	219,69	1190,21	3,14	2,15	3,83
CU 1	0,39	16,04	0,25	81,61	0,17	1,40	0,01	17,22	369,04	4,13	1119,42	1,53	5,93	2,72
CU 1	0,39	16,04	0,25	81,61	0,17	1,40	0,01	16,52	368,83	5,38	1109,58	.	11,33	.
CU 1	0,39	16,04	0,25	81,61	0,17	1,40	0,01	17,15	387,23	5,10	1100,03	1,03	5,47	1,98
CU 1	0,39	16,04	0,25	81,61	0,17	1,40	0,01	.	380,67	4,50	1113,02	1,19	6,26	1,50
CU 1	0,39	16,04	0,25	81,61	0,17	1,40	0,01	16,43	.	5,46	.	1,01	11,00	1,55
CU 1	0,39	16,04	0,25	81,61	0,17	1,40	0,01	15,94	366,81	4,86	1127,77	1,39	5,77	1,90
CU 1	0,39	16,04	0,25	81,61	0,17	1,40	0,01	17,32	372,52	5,79	1118,66	1,29	7,15	1,32
CU 1	0,39	16,04	0,25	81,61	0,17	1,40	0,01	16,42	380,51	4,76	1115,87	1,27	5,78	1,65
CU 1	0,39	16,04	0,25	81,61	0,17	1,40	0,01	16,46	370,59	6,18	1123,49	1,35	6,64	1,96
CU 1	0,39	16,04	0,25	81,61	0,17	1,40	0,01	14,85	.	4,40	.	1,32	6,24	2,15
CU 1	0,39	16,04	0,25	81,61	0,17	1,40	0,01	15,42	381,81	5,44	1125,69	1,43	5,89	2,15
CU 1	0,39	16,04	0,25	81,61	0,17	1,40	0,01	16,82	369,77	5,97	1113,85	1,51	9,84	1,99
CU 1	0,39	16,04	0,25	81,61	0,17	1,40	0,01	15,57	.	3,84	.	1,25	5,13	1,95
CU 1	0,39	16,04	0,25	81,61	0,17	1,40	0,01	17,24	373,59	5,16	1098,95	1,37	9,83	2,07
CU 1	0,39	16,04	0,25	81,61	0,17	1,40	0,01	15,28	382,15	6,45	1130,14	1,71	5,39	2,03
CU 1	0,39	16,04	0,25	81,61	0,17	1,40	0,01	15,37	370,62	4,75	1112,75	1,47	6,70	1,95
CU 1	0,39	16,04	0,25	81,61	0,17	1,40	0,01	17,32	378,94	4,65	1117,80	1,26	6,24	1,47
CU 1	0,39	16,04	0,25	81,61	0,17	1,40	0,01	.	375,18	6,27	1121,31	1,78	5,67	1,67
CU 1	0,39	16,04	0,25	81,61	0,17	1,40	0,01	17,34	370,26	6,26	1114,88	1,60	.	2,32
CU 1	0,39	16,04	0,25	81,61	0,17	1,40	0,01	16,19	371,57	4,28	1125,36	1,09	5,31	1,89
CU 2	0,40	17,48	1,01	70,60	9,30	0,71	0,24	20,71	385,74	16,23	915,33	63,23	4,91	3,09
CU 2	0,40	17,48	1,01	70,60	9,30	0,71	0,24	19,67	382,93	16,93	915,09	63,64	4,32	3,38
CU 2	0,40	17,48	1,01	70,60	9,30	0,71	0,24	22,87	382,31	18,66	913,18	67,52	4,74	.
CU 2	0,40	17,48	1,01	70,60	9,30	0,71	0,24	.	379,96	18,59	905,45	74,21	5,41	3,92
CU 2	0,40	17,48	1,01	70,60	9,30	0,71	0,24	21,19	374,54	18,22	912,59	70,34	5,03	3,70
CU 2	0,40	17,48	1,01	70,60	9,30	0,71	0,24	19,25	376,98	17,37	904,98	73,89	5,21	3,92
CU 2	0,40	17,48	1,01	70,60	9,30	0,71	0,24	19,40	385,51	17,66	926,61	60,86	.	3,35
CU 2	0,40	17,48	1,01	70,60	9,30	0,71	0,24	20,18	.	17,99	921,55	66,93	5,15	2,85

**PATRÓN**, Identificación de la muestra patrón. **SICR, CRCR, MNCR, FECR, NICR, CUCR y MOCR** son las Concentraciones certificadas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno, respectivamente. **SII, CRI, MNI, FEI, NII, CUI y MOI** son las Intensidades medidas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno en cada espectro individual, respectivamente. Las posiciones ocupadas por un punto corresponden a valores que se encuentran fuera de los márgenes de exclusión.

PATRÓN	SICR	CRCR	MNCR	FECR	NICR	CUCR	MOCR	SII	CRI	MNI	FEI	NII	CUI	MOI
CU 2	0,40	17,48	1,01	70,60	9,30	0,71	0,24	20,82	380,58	18,66	915,45	67,98	4,63	4,12
CU 2	0,40	17,48	1,01	70,60	9,30	0,71	0,24	21,02	376,22	19,76	904,57	.	5,49	3,47
CU 2	0,40	17,48	1,01	70,60	9,30	0,71	0,24	19,14	386,46	17,08	923,27	68,52	4,91	2,75
CU 2	0,40	17,48	1,01	70,60	9,30	0,71	0,24	19,58	382,98	17,58	919,97	67,91	5,10	2,08
CU 2	0,40	17,48	1,01	70,60	9,30	0,71	0,24	17,86	383,66	17,19	927,63	66,24	5,02	3,68
CU 2	0,40	17,48	1,01	70,60	9,30	0,71	0,24	18,69	385,22	16,97	916,68	67,59	5,51	2,69
CU 2	0,40	17,48	1,01	70,60	9,30	0,71	0,24	20,22	374,26	19,16	917,93	71,99	5,29	2,87
CU 2	0,40	17,48	1,01	70,60	9,30	0,71	0,24	18,26	378,76	19,46	904,52	74,63	5,63	3,82
CU 2	0,40	17,48	1,01	70,60	9,30	0,71	0,24	17,24	382,38	18,67	919,93	70,20	5,55	2,83
CU 2	0,40	17,48	1,01	70,60	9,30	0,71	0,24	18,34	389,72	17,49	928,73	66,43	4,96	.
CU 2	0,40	17,48	1,01	70,60	9,30	0,71	0,24	16,71	376,32	17,41	930,19	68,38	5,54	2,82
CU 2	0,40	17,48	1,01	70,60	9,30	0,71	0,24	19,80	386,98	18,86	926,05	68,61	5,46	3,52
CU 3	0,34	18,38	1,46	69,76	8,25	1,47	0,19	.	419,87	24,15	930,22	57,25	9,21	2,50
CU 3	0,34	18,38	1,46	69,76	8,25	1,47	0,19	16,50	400,54	27,03	932,69	68,86	9,80	3,58
CU 3	0,34	18,38	1,46	69,76	8,25	1,47	0,19	14,57	396,70	28,98	934,63	65,86	8,98	4,01
CU 3	0,34	18,38	1,46	69,76	8,25	1,47	0,19	13,84	399,67	26,58	941,12	65,42	9,33	2,60
CU 3	0,34	18,38	1,46	69,76	8,25	1,47	0,19	14,59	417,67	25,98	940,16	59,29	8,54	2,78
CU 3	0,34	18,38	1,46	69,76	8,25	1,47	0,19	18,05	418,94	24,80	936,11	59,75	9,34	3,36
CU 3	0,34	18,38	1,46	69,76	8,25	1,47	0,19	15,16	408,46	26,81	940,15	62,62	9,94	1,89
CU 3	0,34	18,38	1,46	69,76	8,25	1,47	0,19	13,65	407,73	25,53	945,69	61,50	8,94	2,78
CU 3	0,34	18,38	1,46	69,76	8,25	1,47	0,19	16,55	394,07	29,37	923,85	68,37	10,74	1,96
CU 3	0,34	18,38	1,46	69,76	8,25	1,47	0,19	14,64	397,49	26,78	942,89	62,45	8,83	2,42
CU 3	0,34	18,38	1,46	69,76	8,25	1,47	0,19	14,40	392,54	29,55	922,14	73,72	11,60	3,25
CU 3	0,34	18,38	1,46	69,76	8,25	1,47	0,19	17,76	438,80	.	.	.	.	3,42
CU 3	0,34	18,38	1,46	69,76	8,25	1,47	0,19	15,89	413,67	24,49	933,47	59,66	9,17	2,33
CU 3	0,34	18,38	1,46	69,76	8,25	1,47	0,19	13,97	440,94	25,18	925,55	53,31	8,33	3,06
CU 3	0,34	18,38	1,46	69,76	8,25	1,47	0,19	16,58	418,20	24,93	937,06	56,37	7,69	3,04
CU 3	0,34	18,38	1,46	69,76	8,25	1,47	0,19	16,79	429,81	29,63	891,77	68,15	11,23	2,55
CU 3	0,34	18,38	1,46	69,76	8,25	1,47	0,19	15,03	391,54	30,51	906,02	73,57	11,28	3,75
CU 3	0,34	18,38	1,46	69,76	8,25	1,47	0,19	17,20	423,56	25,05	928,29	54,45	8,90	2,79
CU 3	0,34	18,38	1,46	69,76	8,25	1,47	0,19	14,58	384,37	26,76	926,57	71,23	9,36	2,08
CU 3	0,34	18,38	1,46	69,76	8,25	1,47	0,19	16,06	408,04	30,66	889,61	73,94	12,46	2,85

**PATRÓN**, Identificación de la muestra patrón. **SICR, CRCR, MNCR, FECR, NICR, CUCR y MOCR** son las Concentraciones certificadas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno, respectivamente. **SII, CRI, MNI, FEI, NII, CUI y MOI** son las Intensidades medidas para Silicio, Cromo, Manganeso, Hierro, Níquel, Cobre y Molibdeno en cada espectro individual, respectivamente. Las posiciones ocupadas por un punto corresponden a valores que se encuentran fuera de los márgenes de exclusión.

### VI.1.3.- ANÁLISIS DE LA BASE DE DATOS.

Haciendo un recuento del número de puntos excluidos de la base de datos, identificados por elementos, es posible llevar a cabo un primer análisis de los resultados obtenidos. Este análisis muestra, ver Tabla VI.2, que el silicio es el elemento que presenta más puntos hay fuera del intervalo de confianza; a continuación aparecen hierro y cromo.

Una primera interpretación de esta observación conduce a que hay fenómenos que escapan al control impuesto sobre el análisis, a continuación se pretende analizar algunos factores que pueden influir sobre la detección de estos elementos y que escapan al método de corrección tradicional de los espectros.

**TABLA VI.2.- Puntos fuera del intervalo de confianza para cada elemento.**

El.	N	%
Si	23	6,76
Cr	18	5,29
Mn	11	3,24
Fe	19	5,59
Ni	16	4,71
Cu	15	4,41
Mo	15	4,41

N: Número de puntos. %: porcentaje que representa N sobre los 340 puntos analizados.

#### VI.1.3.1.- SILICIO.

##### a) Respecto a la Muestra:

a.1) Posibles partículas sobre la superficie de los patrones. Las partículas típicas de arcillas y suelos, presentes en el medio ambiente de cualquier laboratorio "normal" son de sílice o silicatos.

Si a pesar de las precauciones tomadas alguna partícula de este tipo queda cerca del punto de análisis puede contribuir a alterar la señal de este elemento, esto se comprueba al observar cuidadosamente los espectros obtenidos y comprobando como en algunos aparecen señales pequeñas o muy pequeñas de otros elementos típicos de estas partículas y

que son ajenos a los elementos del acero como son, por ejemplo, calcio o aluminio.

- a.2)** Posibles inclusiones no metálicas bajo la piel del acero. El espectro “debe” ser adquirido de un volumen homogéneo, en el apartado II.2.5.4 se especifica que no debe haber ninguna inclusión a menos de 2  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, si la inclusión se encuentra bajo la piel del acero, y por tanto no es visible con las imágenes de electrones, puede afectar a la adquisición del espectro.

Las inclusiones más frecuentes suelen ser silicatos (de calcio o de manganeso, fundamentalmente), a veces también puede aparecer sílice.

**b) Recubrimiento de la Muestra:**

Como se describió en el apartado II.2.4.3, la superficie de los patrones se encuentra recubierta de una película de carbono para favorecer, e igualar, la conductividad eléctrica superficial de los materiales y además protegerlos de la corrosión. Esta película tiene un espesor “aproximado” de 5,0 nm. Se asume que el espesor de la película puede variar de una posición a otra del Disco de Patrones, y por tanto puede variar de una posición a otra de un patrón, aunque la variación sea muy pequeña.

El carbono es un elemento que no se detecta con el sistema empleado, pero la presencia de esta película contribuye positivamente a aumentar la radiación de fondo o “ruido”. Esta radiación se elimina durante el procesado del espectro, apartado II.2.5.5.b, sin embargo, el efecto de la película de carbono no es algo previsto en el software, y por tanto el nivel de corrección puede que no sea el mejor. Además, la forma de la onda de este “ruido” presenta un máximo en la región de 2 keV (la  $K_{\alpha}$  del silicio aparece a 1,74 keV, tal como se cita en la Tabla V.2, en el capítulo V), en la posición del silicio el ruido presenta una fuerte subida (como se puede observar en las Figuras VI.2 a VI.18), por tanto las variaciones en el ruido (debidas entre otros factores al espesor del recubrimiento) van a aumentar la incertidumbre en la señal de silicio.

**c) Detector:**

- c.1)** Cristal detector. El detector de rayos X que se emplea es de silicio, y la experiencia en el laboratorio ha demostrado que sistemáticamente aparece en el espectro mayor cantidad de rayos X de este elemento lo cual induce a una estimación por exceso de la presencia de este elemento por parte de los

programas informáticos de análisis (por ejemplo el del sistema KEVEX).

- c.2)** Contaminación en la ventana del detector. El nivel de contaminación presente sobre la ventana del detector afecta positivamente al nivel de ruido en el espectro. Se trata, generalmente, de vapores de aceite o grasas del sistema de vacío que condensan sobre la ventana del detector, esto afecta igual que el recubrimiento de carbono cuya influencia se ha descrito en el apartado **b.2** anterior.

La influencia de esta contaminación deberá tenerse en cuenta al describir las condiciones en que el método de análisis puede emplearse.

#### **VI.1.3.2.- CROMO.**

Las causas que hacen aumentar la dispersión de los valores de cromo “dentro” de algunos de estos materiales son básicamente de dos tipos. La primera es la posibilidad de que existan inclusiones no metálicas bajo la piel del acero; cuando se traten de inclusiones de cromitas de manganeso, las señales de cromo y manganeso aumentarán considerablemente, si son inclusiones de sulfuros, silicatos u otros óxidos, la señal de cromo disminuirá por debajo de lo esperado. Igual que en el caso anterior, apartado **VI.1.3.1.a.2**, ésta parece la causa más probable.

La presencia de carburos de cromo en los aceros ferríticos y martensíticos, como se puso de manifiesto en el análisis de la estructura, apartado **IV.3** puede considerarse otra causa que aumenta la dispersión de estos resultados. En la mayoría de los casos, la presencia de estos carburos es abundante en los materiales citados, son de tamaño muy pequeño (generalmente menores que el volumen de interacción del haz de electrones) y suelen estar distribuidos homogéneamente en la matriz. En estos casos, es probable que la mayoría de los análisis individuales realizados tenga una contribución indeterminada de alguno o varios de estos carburos, lo que se transforma en una dispersión de resultados mayor (expresada como desviación estándar mayor). Sin embargo, al tratarse de un fenómeno generalizado, dentro de los materiales ferríticos y martensíticos, no debe producir valores *demasiados altos* que se salgan anormalmente de la desviación estándar obtenida.

### **VI.1.3.3.- MANGANESO.**

Este elemento es el que presenta menor número de puntos fuera de los intervalos de confianza, sólo 11. La presencia de inclusiones, como se indica en los apartados anteriores, puede hacer que se obtengan valores anormalmente altos (si contienen a este elemento) o bajos (cuando el manganeso está ausente) cuando uno de los análisis se realiza sobre una inclusión que no es detectada. Esto ocurre rara vez.

Además, hay que tener en cuenta que este elemento se encuentra en el centro del espectro de emisión recogido (es un elemento que suele emplearse para calibrar el detector) y el potencial de aceleración aplicado (15 keV) resulta óptimo para el análisis cuantitativo de este elemento (2,3 veces la energía del borde de absorción de la serie K). Por otra parte, en la mayoría de los aceros la señal de manganeso se encuentra muy interferida por las señales de Cr  $K_{\beta}$ , sobre Mn  $K_{\alpha}$ ; y de Fe  $K_{\alpha}$ , sobre Mn  $K_{\beta}$ ; esto hace que la señal se vea “doblemente corregida”, una vez al corregir las señales de cromo e hierro, y otra en la corrección de su propia señal.

### **VI.1.3.4.- HIERRO.**

No existen, a priori, razones que justifiquen la presencia de valores anormalmente altos o bajos en los análisis salvo, como en ocasiones anteriores, la presencia de inclusiones bajo la piel del acero. Al contrario de los anteriores, el hierro se haya generalmente ausente de las inclusiones o en concentración mucho menor a la del acero.

Si es verdad, que este elemento se ve afectado directamente cuando cualquiera de los otros sube anormalmente, ya que, al ser éste el mayoritario en la aleación, la subida anormal de un elemento (silicio, cromo, etc.) por el análisis parcial de una inclusión siempre provoca la bajada proporcional del hierro en ese análisis individual

Además, hay que tener en cuenta que en las técnicas empleadas como referencia el hierro no se mide, sino que se obtiene por diferencia, como balance hasta 100 %. Esto añade un factor de incertidumbre a la medida.

#### **VI.1.3.5.- NÍQUEL.**

El níquel es un elemento que raramente se encuentra formando parte de las inclusiones, o lo hace en pequeña cantidad, por tanto se trataría de un caso equivalente al del hierro. Sin embargo, este elemento se encuentra ausente, en cantidades importantes, de varios de los aceros empleados, probablemente ésta es la causa de que sean relativamente pocos los puntos eliminados.

Es necesario resaltar el hecho de que en general se obtienen buenos resultados en todos los casos. Incluso en aquellos como son, por ejemplo, el AISI 410 LM a, el AISI 410 LM b, el AISI 410 S o el AISI 420 (que tienen respectivamente 0,38, 0,82, 0,14 y 0,15 por ciento en masa de níquel) las intensidades medidas son proporcionales a las concentraciones y las desviaciones generalmente muy bajas. Los aceros citados en este ejemplo deben considerarse, a priori, como problemáticos por la presencia de carburos de cromo, sin embargo, esto parece no afectar a la determinación de níquel.

#### **VI.1.3.6.- COBRE.**

Este elemento se encuentra en concentración baja o muy baja en los materiales del disco, además, el potencial de aceleración empleado, 15 keV, no alcanza el doble de la energía de excitación mínima de las líneas K de este elemento (8,98 keV), empleadas para la cuantificación.

Los dos factores comentados indican que la relación señal–ruido es generalmente baja (ver Figuras VI.2 a VI.18) y por tanto las variaciones aleatorias a las que está sometida la determinación de este elemento son proporcionalmente mayores que para los elementos anteriores.

Estos factores aleatorios hacen que la desviación estándar sea proporcionalmente alta, pero no que sea razonable que aparezcan puntos anormalmente altos o bajos. Este elemento no tiende a formar inclusiones, por tanto, se ve afectado colateralmente por este hecho, igual que el níquel.

**VI.1.3.7.- MOLIBDENO.**

Como en el caso anterior, este elemento se encuentra en concentración baja o muy baja en los materiales del disco, las líneas L de molibdeno (empleadas para cuantificar) se encuentran en la zona del espectro donde el ruido debido a la radiación de frenado, background, es máximo; este efecto se ve parcialmente compensado por el hecho de que a 15 keV estas líneas están ligeramente favorecidas (la energía de excitación mínima de las líneas L de molibdeno es 2,87 keV). Por tanto, igual que en el caso anterior, el cobre, la relación señal–ruido es generalmente baja (ver Figuras VI.2 a VI.18); las variaciones aleatorias que se presentan son mayores que para los elementos mayoritarios.

Además, este elemento forma parte de los precipitados de carburos de cromo, lo que puede hacer que aumente la dispersión de estos resultados (como se describe para el cromo). De esta forma, el resultado obtenido es del mismo orden que en el resto de los elementos.



## VI.2.- OBTENCIÓN DE COEFICIENTES DE REGRESIÓN Y DE AJUSTE A PARTIR DE LAS INTENSIDADES DE LA BASE DE DATOS.

El siguiente paso para la obtención de un modelo de regresión consiste en el cálculo de los coeficientes de ajuste de las variables independientes a través de un procedimiento matemático de ajuste. En este caso, el procedimiento matemático y el programa de ordenador empleado para el cálculo se describen detenidamente en el capítulo III.

Se probaron modelos de ajuste basados en ecuaciones de complejidad creciente. En estos modelos, descritos en la Figura VI.19 (equivalente a la Figura III.1), se van incorporando correcciones basadas en posibles interacciones. Para impedir que el resultado final sea una ecuación demasiado complicada, y en cierta forma, difícil de manejar, se aplica un procedimiento (descrito en el apartado III.4.4) que garantiza que sólo se incluyen en las ecuaciones de ajuste aquellas variables que permiten obtener resultados estadísticamente óptimos.

Puede observarse que, en algunos casos, la única diferencia entre dos modelos es la presencia de un término independiente, por ejemplo, los modelos A y B en la Figura VI.19. Esto se debe a la forma de trabajo del programa de ordenador empleado, el usuario debe seleccionar si la ecuación que pretende obtener pasa por el origen (el término independiente tiene valor cero) o no; en este caso, el resultado tendrá una ordenada en el origen, aún tomando valores muy pequeños. Aunque se emplee el método *stepwise* (ver apartados III.4.4 y III.5.2), la ordenada en el origen *no es una de las variables seleccionadas*. Esto permite analizar la influencia que representa este parámetro sobre la regresión.

A continuación, en las Tablas VI.3 a VI.18 se han incluido los valores de los coeficientes de ajuste para las variables seleccionadas por el programa, además del coeficiente de regresión  $R^2$  ajustado, que es el mejor estimador disponible, tal como se indica en el apartado III.3.1.

Con objeto de observar fácilmente el valor del coeficiente de regresión, se han situado en tablas consecutivas todos los resultados que corresponden a un determinado elemento (excepto los resultados de los modelos de De'Jongh). Una primera tabla recoge los coeficientes de los modelos lineales, desde A hasta F, y una segunda tabla recoge los resultados de los modelos no lineales (los que incluyen productos de intensidades), desde G hasta K.

Los coeficientes correspondientes a los modelos de De'Jongh para todos los elementos del estudio están situados en las Tablas VI.17 y VI.18, porque estos se refieren a "*concentraciones*" de elementos interferentes, mientras el resto de los modelos se basan en las "*intensidades*" de los elementos que interfieren.

## MODELOS LINEALES

Modelo A:  $C_i = K_i I_i$

Modelo D:  $C_i = K_A + K_i I_i + \sum_{j \neq i} K_j I_j$

Modelo B:  $C_i = K_A + K_i I_i$

Modelo E:  $C_i = K_i I_i + \sum_{j=sel.} K_j I_j$

Modelo C:  $C_i = K_i I_i + \sum_{j \neq i} K_j I_j$

Modelo F:  $C_i = K_A + K_i I_i + \sum_{j=sel.} K_j I_j$

## MODELOS NO LINEALES

Modelo G:  $C_i = K_i I_i + K'_i I_i^2 + \sum_{j=sel.} K_j I_j$

Modelo H:  $C_i = \left( K_i + \sum_{j=sel.} K'_j I_j \right) I_i + K'_i I_i^2 + \sum_{j=sel.} K_j I_j$

Modelo I:  $C_i = K_i I_i + \left( K'_i + \sum_{j=sel.} K''_j I_j \right) I_i^2$

Modelo J:  $C_i = K_i I_i + \left( K'_i + \sum_{j=sel.} K''_j I_j \right) I_i^2 + \sum_{j=sel.} K_j I_j$

Modelo K:  $C_i = \left( K_i + \sum_{j=sel.} K'_j I_j \right) I_i + \left( K'_i + \sum_{j=sel.} K''_j I_j \right) I_i^2 + \sum_{j=sel.} K_j I_j$

## MODELOS DE DE'JONGH

Modelo L:  $C_i = K_A + K_i I_i \left( 1 + \sum_{j=sel.} K'_j \left( \frac{C_j}{100} \right) \right)$

Modelo M:  $C_i = K_i I_i \left( 1 + \sum_{j=sel.} K'_j \left( \frac{C_j}{100} \right) \right)$

**Figura VI.19.** Modelos matemáticos de ajuste empleados en este estudio. En las ecuaciones  $C$  es la concentración;  $I$  es la intensidad medida;  $K$ ,  $K'$ ,  $K''$  son las constantes de ajuste (determinadas por el programa estadístico); los subíndices  $i$  y  $j$  se refieren al elemento que se está tratando en ese momento ( $i$ ) y a cualquier otro que pueda interferir ( $j$ );  $j = sel.$  significa que la selección de elementos interferentes se realiza siguiendo el apartado III.4.4.

En las tablas puede observarse que algunas posiciones están vacías, éstas se corresponden con las posiciones de las variables no incluidas en el modelo que se está tratando. Las posiciones ocupadas por el signo "--" corresponden a las variables que si están incluidas en el modelo pero que de acuerdo con el apartado III.4.4 resultan excluidas.

En el caso de que los resultados de un modelo coincidan con los de otro más simple, no aparece duplicada la información sino la expresión "Idem ...".

**TABLA VI.3.- Coeficiente de ajuste y de regresión de los modelos lineales para el Silicio.**

MODELO	A	B	C	D	E	F
$K_A$		-308,677E-3		-2,260016		-1,416295
$K_{Si}$	29,419E-3	45,344E-3	41,163E-3	40,619E-3	40,701E-3	41,218E-3
$K_{Cr}$			-0,828E-3	0,540E-3	-0,824E-3	--
$K_{Mn}$			-1,555E-3	-0,322E-3	-1,544E-3	-0,831E-3
$K_{Fe}$			-1,313E-5	1,667E-3	--	1,031E-3
$K_{Ni}$			2,027E-3	4,196E-3	2,126E-3	3,319E-3
$K_{Cu}$			5,288E-3	-13,844E-3	--	--
$K_{Mo}$			-3,168E-3	1,343E-3	-3,245E-3	--
$R^2$	0,91123	0,85949	0,97574	0,93979	0,97576	0,93799

**TABLA VI.4.- Coeficiente de ajuste y de regresión de los modelos no lineales para el Silicio.**

MODELO	G	H	I	J	K
$K_{Si}$	-8,006E-3	-45,681E-3	27,958E-3	18,129E-3	--
$K_{Cr}$	0,198E-3	0,895E-3		0,186E-3	--
$K_{Mn}$	--	2,463E-3		--	0,956E-3
$K_{Fe}$	8,094E-5	-8,740E-5		--	--
$K_{Ni}$	0,600E-3	-3,055E-3		--	-13,236E-3
$K_{Cu}$	--	--		--	--
$K_{Mo}$	-2,093E-3	15,453E-3		7,071E-3	24,812E-3
$K'_{Si}$	1,348E-3	0,417E-3	-3,495E-3	-3,580E-3	-1,309E-3
$K'_{Cr}$		-4,954E-5			5,082E-5
$K'_{Mn}$		-0,177E-3			--
$K'_{Fe}$		6,020E-5			9,138E-6
$K'_{Ni}$		0,367E-3			1,217E-3
$K'_{Cu}$		--			--
$K'_{Mo}$		-1,202E-3			-1,759E-3
$K''_{Cr}$			--	--	-2,659E-6
$K''_{Mn}$			-2,129E-6	-1,283E-6	-4,567E-3
$K''_{Fe}$			2,928E-6	3,343E-6	1,796E-6
$K''_{Ni}$			1,080E-5	1,096E-5	-1,683E-5
$K''_{Cu}$			--	--	--
$K''_{Mo}$			-1,423E-5	-4,427E-5	--
$R^2$	0,98349	0,99279	0,99133	0,99229	0,99564

**TABLA VI.5.- Coeficiente de ajuste y de regresión de los modelos lineales para el Cromo.**

MODELO	A	B	C	D	E	F
$K_A$		-130,253E-3		17,132984		17,116891
$K_{Si}$			6,670E-3	10,790E-3	--	--
$K_{Cr}$	44,889E-3	45,245E-3	45,385E-3	35,012E-3	45,533E-3	35,055E-3
$K_{Mn}$			-0,134E-3	-9,484E-3	--	-9,479E-3
$K_{Fe}$			-4,373E-5	-12,782E-3	--	-12,626E-3
$K_{Ni}$			-0,297E-3	-16,742E-3	--	-15,774E-3
$K_{Cu}$			-139,163E-3	5,874E-3	-139,769E-3	--
$K_{Mo}$			13,495E-3	-20,701E-3	13,751E-3	-21,096E-3
$R^2$	0,99782	0,99084	0,99787	0,99192	0,99789	0,99190

**TABLA VI.6.- Coeficiente de ajuste y de regresión de los modelos no lineales para el Cromo.**

MODELO	G	H	I	J	K
$K_{Si}$	--	--		--	--
$K_{Cr}$	49,186E-3	83,295E-3	53,852E-3	57,320E-3	27,038E-3
$K_{Mn}$	--	--		--	--
$K_{Fe}$	--	-0,261E-3		-0,369E-3	--
$K_{Ni}$	7,062E-3	-13,980E-3		--	-75,898E-3
$K_{Cu}$	-126,650E-3	--		--	--
$K_{Mo}$	--	--		--	--
$K'_{Si}$		0,226E-3			1,886E-3
$K'_{Cr}$	-1,123E-5	-3,758E-5	--	--	8,603E-5
$K'_{Mn}$		--			--
$K'_{Fe}$		-2,620E-5			--
$K'_{Ni}$		--			0,172E-3
$K'_{Cu}$		--			--
$K'_{Mo}$		--			6,349E-5
$K''_{Si}$			1,443E-7	1,004E-7	-4,550E-6
$K''_{Mn}$			--	--	--
$K''_{Fe}$			-2,719E-8	-3,312E-8	-4,638E-8
$K''_{Ni}$			--	--	--
$K''_{Cu}$			--	--	--
$K''_{Mo}$			--	--	--
$R^2$	0,99801	0,99848	0,99812	0,99830	0,99901

**TABLA VI.7.- Coeficiente de ajuste y de regresión de los modelos lineales para el Manganeso.**

MODELO	A	B	C	D	E	F
$K_A$		-8,766E-3		1,538518		1,246967
$K_{Si}$			1,618E-3	1,988E-3	--	--
$K_{Cr}$			0,191E-3	-0,741E-3	8,363E-5	-0,567E-3
$K_{Mn}$	<b>56,793E-3</b>	<b>56,862E-3</b>	<b>57,021E-3</b>	<b>56,181E-3</b>	<b>56,873E-3</b>	<b>56,327E-3</b>
$K_{Fe}$			-5,760E-5	-1,201E-3	--	-0,963E-3
$K_{Ni}$			-0,762E-3	-2,239E-3	--	-1,836E-3
$K_{Cu}$			-11,476E-3	1,548E-3	-17,131E-3	--
$K_{Mo}$			1,765E-3	-1,306E-3	--	--
$R^2$	0,99880	0,99848	0,99876	0,99850	0,99873	0,99849

**TABLA VI.8.- Coeficiente de ajuste y de regresión de los modelos no lineales para el Manganeso.**

MODELO	G (Idem E)	H	I	J (Idem I)	K
$K_{Si}$	--	-11,690E-3		--	--
$K_{Cr}$	--	-0,967E-3		--	-0,201E-3
$K_{Mn}$	--	<b>141,565E-3</b>	<b>53,416E-3</b>	--	<b>124,172E-3</b>
$K_{Fe}$	--	0,386E-3		--	--
$K_{Ni}$	--	2,129E-3		--	--
$K_{Cu}$	--	--		--	--
$K_{Mo}$	--	-1,920E-3		--	--
$K'_{Si}$		0,305E-3			--
$K'_{Cr}$		--			--
$K'_{Mn}$	--	<b>3,594E-5</b>	--	--	--
$K'_{Fe}$		-8,230E-5			-5,383E-5
$K'_{Ni}$		-0,223E-3			-0,106E-3
$K'_{Cu}$		--			--
$K'_{Mo}$		--			--
$K''_{Si}$			--	--	--
$K''_{Cr}$			1,341E-6	--	--
$K''_{Fe}$			--	--	--
$K''_{Ni}$			-6,335E-6	-	-4,150E-6
$K''_{Cu}$			--	--	--
$K''_{Mo}$			6,312E-6	--	--
$R^2$	--	0,99916	0,99886	--	0,99907

**TABLA VI.9.- Coeficiente de ajuste y de regresión de los modelos lineales para el Hierro.**

MODELO	A	B	C	D	E (Idem C)	F (Idem D)
$K_A$		9,487140		83,936318		--
$K_{Si}$			-81,164E-3	-60,981E-3	--	--
$K_{Cr}$			15,994E-3	-34,829E-3	--	--
$K_{Mn}$			-4,943E-3	-50,746E-3	--	--
$K_{Fe}$	75,327E-3	66,615E-3	74,603E-3	12,198E-3	--	--
$K_{Ni}$			-27,308E-3	-107,878E-3	--	--
$K_{Cu}$			-899,194E-3	-188,640E-3	--	--
$K_{Mo}$			90,860E-3	-76,670E-3	--	--
$R^2$	0,99862	0,93788	0,99968	0,99576	--	--

**TABLA VI.10.- Coeficiente de ajuste y de regresión de los modelos no lineales para el Hierro.**

MODELO	G	H	I	J	K
$K_{Si}$	-97,330E-3	-72,342E-3		--	--
$K_{Cr}$	-18,622E-3	26,399E-3		--	--
$K_{Mn}$	-38,051E-3	--		-55,651E-3	--
$K_{Fe}$	128,873E-3	151,229E-3	123,559E-3	147,980E-3	147,607E-3
$K_{Ni}$	-35,059E-3	-58,531E-3		-82,446E-3	--
$K_{Cu}$	-396,000E-3	--		--	--
$K_{Mo}$	--	-47,910E-3		--	--
$K'_{Si}$		--			--
$K'_{Cr}$		-5,715E-5			--
$K'_{Mn}$		-4,718E-5			-4,633E-5
$K'_{Fe}$	-4,056E-5	-5,661E-5	-3,552E-5	-5,417E-5	-5,382E-5
$K'_{Ni}$		-5,163E-5			-0,190E-3
$K'_{Cu}$		-0,127E-3			--
$K'_{Mo}$		--			--
$K''_{Si}$			-2,973E-8	-3,366E-8	-4,011E-8
$K''_{Cr}$			-1,743E-8	-2,953E-8	-2,938E-8
$K''_{Mn}$			-2,977E-8	--	--
$K''_{Ni}$			-1,063E-7	-2,813E-8	7,728E-8
$K''_{Cu}$			-3,433E-7	-1,246E-7	-1,245E-7
$K''_{Mo}$			--	-5,383E-8	-5,432E-8
$R^2$	0,99985	0,99993	0,99984	0,99992	0,99993

**TABLA VI.11.- Coeficiente de ajuste y de regresión de los modelos lineales para el Níquel.**

MODELO	A	B	C	D	E	F
$K_A$		97,025E-3		2,758580		30,224E-3
$K_{Si}$			2,110E-3	2,774E-3	--	--
$K_{Cr}$			-4,713E-5	-1,717E-3	--	--
$K_{Mn}$			-0,763E-3	-2,268E-3	--	-0,758E-3
$K_{Fe}$			3,118E-5	-2,020E-3	--	--
$K_{Ni}$	125,456E-3	124,435E-3	123,822E-3	121,175E-3	123,732E-3	123,576E-3
$K_{Cu}$			-17,286E-3	6,066E-3	--	--
$K_{Mo}$			20,415E-3	14,909E-3	20,625E-3	20,271E-3
$R^2$	0,99788	0,99701	0,99859	0,99792	0,99857	0,99787

**TABLA VI.12.- Coeficiente de ajuste y de regresión de los modelos no lineales para el Níquel.**

MODELO	G	H	I	J	K
$K_{Si}$	--	--		--	--
$K_{Cr}$	--	--		0,248E-3	--
$K_{Mn}$	-0,637E-3	1,443E-3		--	2,450E-3
$K_{Fe}$	--	--		-0,116E-3	--
$K_{Ni}$	132,830E-3	191,272E-3	142,215E-3	143,175E-3	122,217E-3
$K_{Cu}$	-16,048E-3	--		--	-17,918E-3
$K_{Mo}$	12,769E-3	--		14,086E-3	--
$K'_{Si}$		-0,267E-3			--
$K'_{Cr}$		--			5,896E-5
$K'_{Mn}$		-0,751E-3			-0,982E-3
$K'_{Fe}$		-3,033E-5			--
$K'_{Ni}$	-6,618E-5	-0,221E-3	--	--	--
$K'_{Cu}$		--			5,129E-3
$K'_{Mo}$		0,109E-3			3,387E-3
$K''_{Si}$			-2,984E-6	-3,096E-6	-2,952E-6
$K''_{Cr}$			--	--	--
$K''_{Mn}$			-7,846E-6	-8,295E-6	--
$K''_{Fe}$			--	--	--
$K''_{Cu}$			--	--	-5,284E-5
$K''_{Mo}$			2,295E-6	--	-3,838E-5
$R^2$	0,99897	0,99925	0,99923	0,99929	0,99962

**TABLA VI.13.- Coeficiente de ajuste y de regresión de los modelos lineales para el Cobre.**

MODELO	A	B	C	D	E	F
$K_A$		-134,808E-3		-1,759320		-1,128617
$K_{Si}$			6,769E-3	6,346E-3	6,637E-3	6,514E-3
$K_{Cr}$			0,248E-3	1,313E-3	0,259E-3	0,909E-3
$K_{Mn}$			-0,483E-3	0,477E-3	-0,473E-3	--
$K_{Fe}$			-0,227E-3	1,081E-3	-0,220E-3	0,619E-3
$K_{Ni}$			-4,296E-3	-2,607E-3	-4,213E-3	-3,175E-3
$K_{Cu}$	129,689E-3	169,291E-3	200,257E-3	185,363E-3	199,709E-3	191,374E-3
$K_{Mo}$			1,782E-3	5,293E-3	--	4,058E-3
$R^2$	0,74701	0,71937	0,90932	0,88206	0,90824	0,88122

**TABLA VI.14.- Coeficiente de ajuste y de regresión de los modelos no lineales para el Cobre.**

MODELO	G	H	I	J	K
$K_{Si}$	9,011E-3	-3,659E-3		--	--
$K_{Cr}$	0,278E-3	-0,285E-3		--	-0,429E-3
$K_{Mn}$	-0,660E-3	1,420E-3		--	-6,982E-3
$K_{Fe}$	-0,301E-3	--		-0,157E-3	--
$K_{Ni}$	-5,087E-3	2,076E-3		-0,805E-3	4,995E-3
$K_{Cu}$	262,571E-3	-1,314889	165,145E-3	325,803E-3	--
$K_{Mo}$	--	--		--	--
$K'_{Si}$		2,705E-3			--
$K'_{Cr}$		1,210E-3			0,859E-3
$K'_{Mn}$		--			7,785E-3
$K'_{Fe}$		1,040E-3			--
$K'_{Ni}$		-0,967E-3			-5,580E-3
$K'_{Cu}$	-7,990E-3	-16,949E-3	-418,704E-3	-396,385E-3	-260,909E-3
$K'_{Mo}$		3,814E-3			--
$K''_{Si}$			-1,172E-3	1,123E-3	0,967E-3
$K''_{Cr}$			0,346E-3	0,243E-3	--
$K''_{Mn}$			0,258E-3	--	-1,974E-3
$K''_{Fe}$			0,278E-3	0,244E-3	0,211E-3
$K''_{Ni}$			--	-0,136E-3	1,009E-3
$K''_{Mo}$			0,992E-3	0,896E-3	0,941E-3
$R^2$	0,91289	0,97468	0,94811	0,96890	0,97740



**TABLA VI.15.- Coeficiente de ajuste y de regresión de los modelos lineales para el Molibdeno.**

MODELO	A	B	C	D	E	F
$K_A$		-93,121E-3		-1,335938		-703,918E-3
$K_{Si}$			0,332E-3	1,111E-5	--	--
$K_{Cr}$			-0,411E-3	0,398E-3	-0,408E-3	--
$K_{Mn}$			-1,100E-3	-0,371E-3	-1,096E-3	-0,729E-3
$K_{Fe}$			-3,932E-6	0,989E-3	--	0,528E-3
$K_{Ni}$			1,399E-3	2,682E-3	1,426E-3	2,161E-3
$K_{Cu}$			8,259E-3	-3,050E-3	7,980E-3	--
$K_{Mo}$	68,320E-3	74,113E-3	73,262E-3	75,929E-3	73,254E-3	74,672E-3
$R^2$	0,95729	0,96176	0,98309	0,97910	0,98322	0,97906

**TABLA VI.16.- Coeficiente de ajuste y de regresión de los modelos no lineales para el Molibdeno.**

MODELO	G	H	I	J	K
$K_{Si}$	-3,585E-3	--		--	--
$K_{Cr}$	-0,532E-3	-0,616E-3		-0,542E-3	-0,475E-3
$K_{Mn}$	-1,271E-3	--		--	--
$K_{Fe}$	--	-4,483E-5		-4,530E-5	-4,883E-5
$K_{Ni}$	2,099E-3	2,035E-3		1,816E-3	1,408E-3
$K_{Cu}$	12,061E-3	16,104E-3		15,161E-3	13,398E-3
$K_{Mo}$	101,010E-3	112,097E-3	42,790E-3	90,744E-3	--
$K'_{Si}$		-0,598E-3			--
$K'_{Cr}$		--			--
$K'_{Mn}$		-0,387E-3			--
$K'_{Fe}$		--			7,523E-5
$K'_{Ni}$		--			0,359E-3
$K'_{Cu}$		--			--
$K'_{Mo}$	-0,905E-3	-0,751E-3	--	--	--
$K''_{Si}$			-7,279E-5	-5,719E-5	-5,618E-5
$K''_{Cr}$			-6,350E-6	--	5,121E-6
$K''_{Mn}$			-6,831E-5	-9,450E-5	-8,885E-5
$K''_{Fe}$			5,496E-6	1,109E-6	--
$K''_{Ni}$			1,103E-5	1,427E-5	--
$K''_{Cu}$			--	--	--
$R^2$	0,98877	0,98959	0,97724	0,99007	0,99054

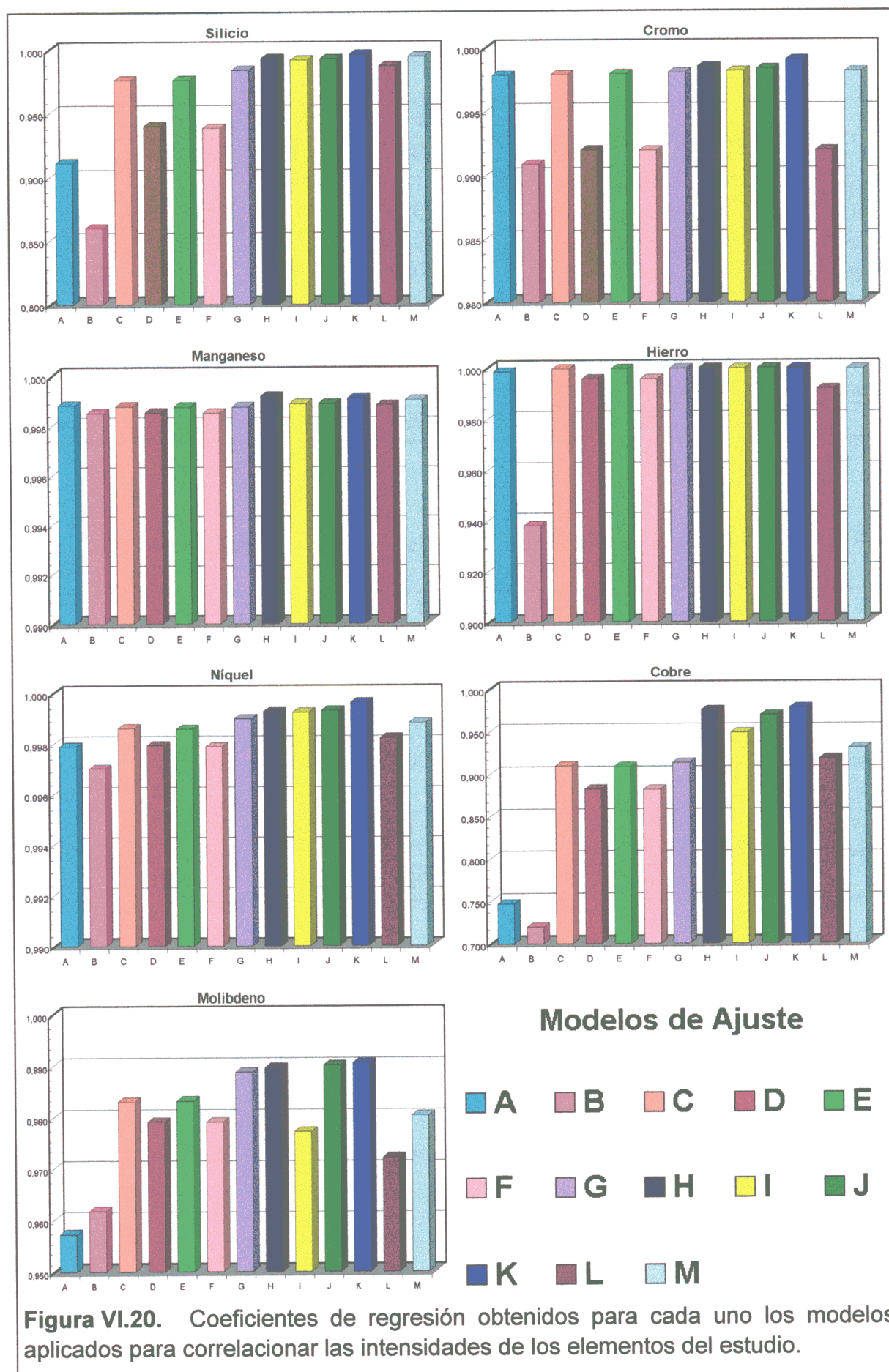
TABLA VI.17.- Modelo de De'Jongh con ordenada en el origen, modelo L.

EL.	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
$K_A$	0,10248	-0,13546	0,01433	45,80406	0,02220	0,14159	-0,09148
$K_i$	-0,02387	0,04546	0,10598	-0,21284	0,04878	--	0,01466
$K'_{Si}$	0,02772	--	--	0,00146	--	-0,09704	0,05034
$K'_{Cr}$	0,00071	--	--	0,00224	0,00102	-0,00301	0,00263
$K'_{Mn}$	0,00068	--	--	0,00227	-0,00420	--	--
$K'_{Fe}$	0,00024	--	-0,00055	0,00254	0,00091	--	--
$K'_{Ni}$	--	--	-0,00111	0,00164	--	0,00719	--
$K'_{Cu}$	--	-0,00171	-0,00901	--	--	0,18046	--
$K'_{Mo}$	--	0,00050	0,00144	0,00297	0,00376	--	--
$R^2$	0,9867	0,9919	0,9988	0,9917	0,9982	0,9172	0,9721

TABLA VI.18.- Modelo de De'Jongh sin ordenada en el origen, modelo M.

EL.	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
$K_i$	0,01318	0,04508	0,10120	0,04928	0,05234	--	-0,08470
$K'_{Si}$	0,02041	--	--	-0,00162	--	-0,02398	0,10225
$K'_{Cr}$	0,00017	--	--	0,00054	0,00093	--	0,00594
$K'_{Mn}$	--	--	--	0,00011	-0,00408	--	0,00504
$K'_{Fe}$	--	--	-0,00050	0,00025	0,00089	0,00076	--
$K'_{Ni}$	--	--	-0,00083	--	--	--	-0,00274
$K'_{Cu}$	--	-0,00170	-0,00867	-0,00345	--	0,09710	-0,01979
$K'_{Mo}$	-0,00091	0,00051	--	0,00151	0,00363	0,01020	0,02444
$R^2$	0,9941	0,9981	0,9990	0,9997	0,9988	0,9300	0,9803

En la Figura VI.20 se han representado los coeficientes de regresión  $R^2$  obtenidos para todos los elementos del estudio, con cada uno de los modelos ensayados. En esta representación parece evidente que, en líneas generales, se obtienen mejores resultados con los modelos "no lineales". En cada gráfico se ha empleado la escala más conveniente para resaltar las diferencias en el coeficiente de regresión.



**Figura VI.20.** Coeficientes de regresión obtenidos para cada uno los modelos aplicados para correlacionar las intensidades de los elementos del estudio.

En los modelos que incluyen un término independiente, este valor debe corresponderse con el de la intensidad del ruido de fondo (la cantidad de rayos X que se miden dentro de la ventana de análisis de un elemento cuando éste no está presente), que debería haber sido eliminada durante el procesado del espectro, en el apartado II.2.5.5.

En concreto, cuando se miden sobre el espectro las intensidades de elementos como silicio o molibdeno, antes de cualquier tratamiento, el nivel de ruido es muy alto y la relación señal–ruido muy baja. En el caso de que se obtengan mejores resultados utilizando los modelos sin término independiente se interpreta como una evidencia de que el procesado previo de los espectros para obtener las intensidades netas (apartado II.2.5.5) se hizo de forma correcta.

En una primera fase del estudio se incluyó el término independiente en todos los modelos lineales y el de De'Jongh (modelos *B*, *D*, *F* y *L* en las Figuras VI.19 y VI.20 y las Tablas VI.3, VI.5, VI.7, VI.9, VI.11, VI.13, VI.15 y VI.17), sin embargo, en todos los casos se obtuvieron mejores resultados cuando fue excluido (modelos *A*, *C*, *E* y *M*), lo que evidencia la corrección del tratamiento previo de los espectros (en algún caso aislado el resultado del modelo con término independiente fue prácticamente igual al obtenido sin este término). En la siguiente fase, en la que se estudiaron los modelos no lineales, no se consideró el término independiente.

Se probaron los mismos modelos lineales (Figuras VI.19 y VI.20 y Tablas VI.3, VI.5, VI.7, VI.9, VI.11, VI.13 y VI.15), incluyendo todas las variables posibles (modelos *C* y *D*) o incluyendo sólo aquellas que producen los resultados óptimos (modelos *E* y *F*). Sorprendentemente, para lo que cabría esperar de un modelo paramétrico, con los modelos que seleccionan las variables se obtuvieron, en algunos casos, mejores resultados que con los modelos que incluyeron todas las variables. Los modelos no lineales y De'Jongh (desde *G* hasta *M*) sólo se ensayaron con el procedimiento de selección de variables óptimas.

Este resultado cabe interpretarse como una confirmación de que el proceso de medida de la concentración de un elemento está íntimamente relacionado con la presencia de determinados elementos.

Es decir, la inclusión en la ecuación de otros elementos, además de esos “determinados”, afecta negativamente porque introduce un factor de error aleatorio a la medida y, por tanto, el coeficiente de regresión empeora.

En otros casos, la inclusión de nuevas variables (además de las “estadísticamente óptimas”) provoca la formación de una ecuación mucho más

complicada que, sin embargo, tiene más o menos el mismo coeficiente de regresión. Por ejemplo, en la Tabla VI.11, donde aparecen los resultados del níquel, si se comparan las columnas de los modelos C (con todas las variables) y E (variables seleccionadas), se observa que el coeficiente de regresión obtenido en ambos casos es el mismo (0,99859 y 0,99857, respectivamente), sin embargo, en el modelo E sólo se incluye el molibdeno, además del níquel (dos variables en este modelo frente a siete en el modelo C). Es decir, la adición de las cinco variables adicionales no hace mejorar el resultado significativamente.

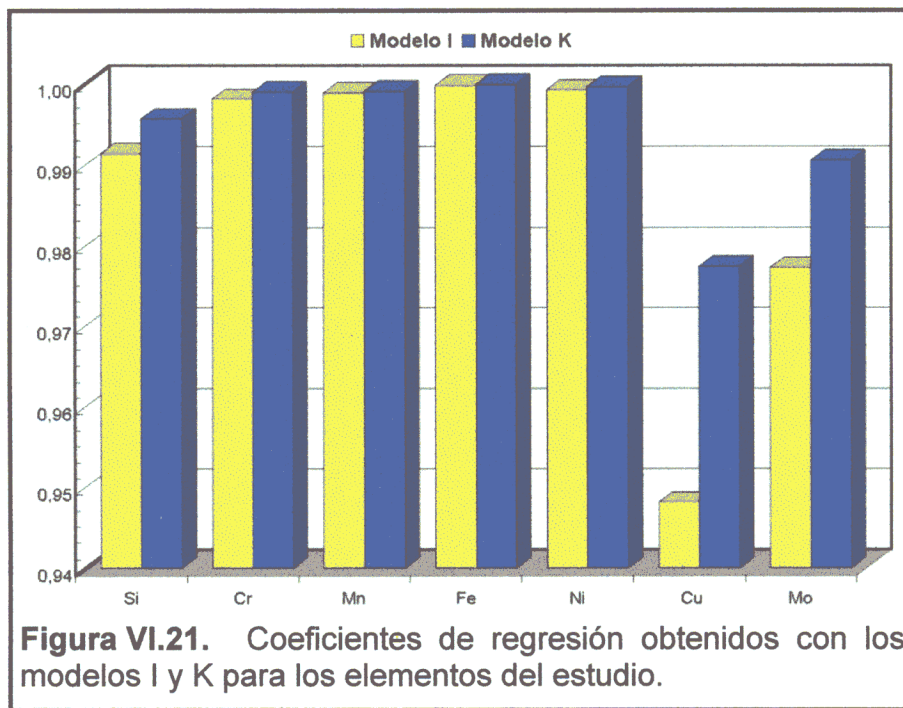
Siguiendo la comparación de estos modelos, C y E, para todos los elementos, Figura VI.20, se comprueba que se han obtenido resultados semejantes en todos los elementos. Al observar el valor de los coeficientes de regresión, Tablas VI.3 a VI.15, se comprueba que el caso más desfavorable, la diferencia es de 0,001 (para el cobre); en todos los demás casos puede concluirse que se obtienen los mismos valores.

En general, los mejores resultados se obtienen con el modelo K. Esto puede parecer razonable ante el hecho de que es el modelo que incluye más posibles interacciones, hasta veinte posibles variables son consideradas. Sin embargo, no todas las variables son significativas, por ejemplo, de esas veinte, en el caso del manganeso, Tabla VI.8, sólo se seleccionan cinco (nueve en promedio para los siete elementos).

El caso que más variables incluye es el cobre, 12 variables, este elemento es el que tiene un rango de trabajo más bajo, hasta 1,5 % en masa, además, su emisión es la menos favorecida en las condiciones de trabajo seleccionadas (el potencial de aceleración de trabajo, 15 keV, es menos de 2 veces la energía de la línea analítica empleada, la  $K\alpha(\text{Cu})$  aparece a 8,04 keV). La combinación de estos dos factores implica que, en general, la intensidad medida de cobre es muy baja, por tanto, las pequeñas interacciones (debidas a la presencia de los otros elementos) cobran en este caso una mayor relevancia (si la intensidad de cobre fuera mayor, probablemente, no serían estadísticamente significativas) y esta contribución no es despreciable.

Atendiendo a los gráficos de cobre y molibdeno, se observa que el modelo I se comporta bastante peor que otros modelos no lineales (como H, J o K). En la Figura VI.21 se comparan los resultados obtenidos con el modelo I frente a los que se obtienen con el modelo K. En la Figura VI.19 se comprueba que en este modelo falta la componente que corrige las interferencias aditivas debidas a la presencia de otros elementos, el sumatorio  $K_j I_j$ . Este sumatorio se interpreta como la componente que contribuye a la señal medida pero realmente corresponde a intensidades de otros elementos (ya sea por solapamiento, que según el procedimiento empleado se habrían eliminado en la deconvolución, o





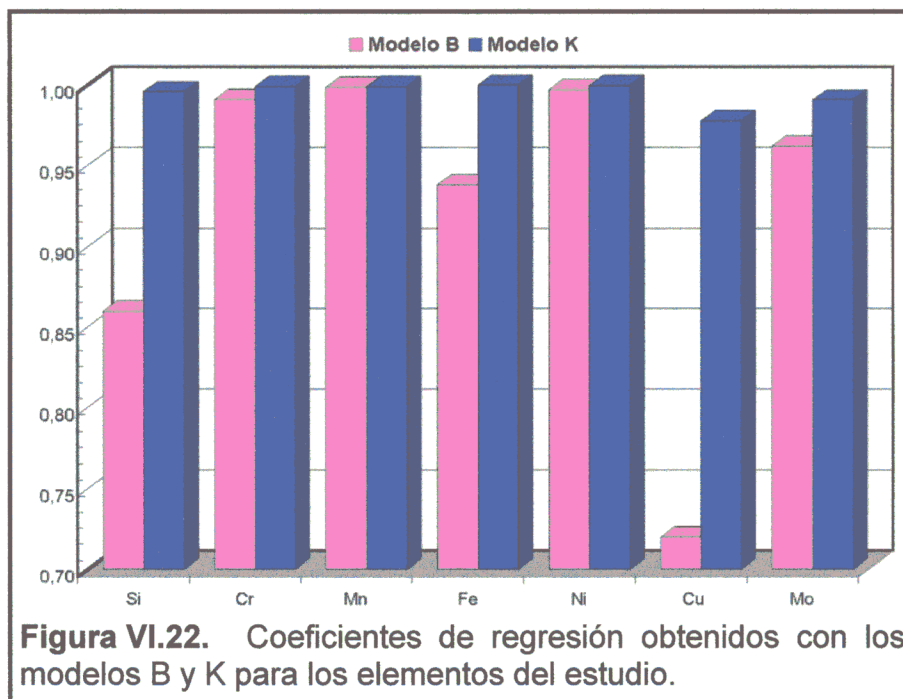
por el efecto de esos otros elementos sobre el ruido de fondo en esa zona, esto es distinto del ruido de fondo debido al frenado de los electrones en la matriz).

Es decir, en los elementos cobre y molibdeno, parte de la intensidad medida corresponde a una elevación (o disminución) del nivel del fondo por la presencia de otros elementos interferentes. La falta de un coeficiente que corrija este efecto provoca un empeoramiento del ajuste de la regresión. Aunque en general, con ambos modelos, se obtienen malos resultados para molibdeno y especialmente para cobre (comparando estos con los demás elementos); en el caso del modelo I los resultados, tal como se ha comentado, son los peores.

En la Figura VI.20, en el gráfico correspondiente al cromo es donde con mayor claridad se observa el efecto de la presencia de la ordenada en el origen sobre la ecuación. Los modelos *B*, *D*, *F* y *L* tienen término independiente, los modelos *A*, *C*, *E* y *M* son los mismos que los anteriores sin dicho término independiente. Es clara la influencia negativa de este parámetro sobre el ajuste de la ecuación.

En la Figura VI.22 se comparan los coeficientes de regresión obtenidos con el modelo B (modelo lineal con ordenada en el origen) y con el modelo K. Los resultados obtenidos con el modelo B para silicio, hierro y, especialmente, cobre son mucho peores que los obtenidos para los demás elementos. Como se ha indicado, el problema en el ajuste del cobre, y también del silicio, probablemente, se debe a interferencias de otros elementos no corregidas sobre el ruido de fondo en el rango del espectro donde se efectúa la medida de estos elementos. En el caso de hierro la causa puede ser la misma, agravada

por la presencia de diversos efectos de fluorescencia en este intervalo que no son corregidos, en absoluto, por el modelo lineal.



El modelo de De'Jongh se ha incluido en el estudio porque está ampliamente difundido en las técnicas de fluorescencia de rayos X, FRX, sin embargo, en este caso, los resultados que se obtienen (para el coeficiente de regresión, modelos L y M) se encuentran dentro de la generalidad de los modelos ensayados, sin que representen una ventaja el uso de las concentraciones en lugar de las intensidades.

En este caso, como en los anteriores (y como parece razonable), también se han obtenido mejores resultados cuando se extrajo el término independiente de la ecuación.

### VI.2.1. SELECCIÓN DE UN MODELO DE AJUSTE. PARÁMETROS PARA SU APLICACIÓN.

El objetivo declarado de este sexto capítulo es la selección de un modelo de ajuste de intensidades a concentraciones que ofrezca los mejores resultados, de acuerdo con los criterios ya expuestos de...

1. "mejor coeficiente de regresión" y
2. menores diferencias entre concentraciones certificadas y calculadas; es decir, menor error durante su aplicación.

Con objeto de evaluar la diferencia entre la concentración calculada y la real, se han hallado las concentraciones que se obtienen con cada uno de los modelos. Se ha calculado la concentración para cada una de las 20 intensidades obtenidas de los 20 espectros, y luego se han promediado para cada patrón y elemento.

Esta parte del trabajo la hace el programa estadístico una vez calculados los valores de los coeficientes de ajuste, tal como se muestra en el apartado III.5.3, a partir del punto encabezado como **“Casewise Table of Residual”**

Este trabajo es necesario para evaluar el error que se comete al aplicar cada uno de los modelos, y junto con el coeficiente de correlación será fundamental para decidir qué modelo seleccionar como óptimo. El promedio de estos errores (o residuales, en valor absoluto), es el parámetro tomado para medir el error del método analítico, y su desviación estándar define la dispersión que se debe asumir para los resultados de la regresión.

De acuerdo con las premisas anteriores el modelo seleccionado es el llamado *modelo K*, cuya expresión general aparece en la Figura VI.19.

En la Tabla VI.19 se exponen los coeficientes de correlación obtenidos para cada elemento. También se incluyen los valores de los promedios de los errores obtenidos al aplicar la fórmula de la regresión a los patrones del disco (respecto a los valores certificados).

En esta tabla se ha incluido la desviación para un intervalo de confianza del 95 % (igual a  $2\sigma$ ) asociada al modelo. Tal como se especifica en el apartado III.5.3, el intervalo de confianza se calcula a partir de la desviación estándar “*Std Dev*” de los residuales “**RESID**”, calculados durante el programa automático de cálculo, que se presentan en la tabla encabezada **“Residuals Statistics”**.

Finalmente, se incluyen en la Tabla VI.19 los límites en los cuales esta regresión es aplicable, es decir, los rangos de trabajo que se han seleccionado al principio del estudio.



**TABLA VI.19. Parámetros de Aplicabilidad de la Regresión de Microanálisis (Modelo K).**

EL.	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
$R^2$	0,99564	0,99901	0,99907	0,99993	0,99962	0,97740	0,99054
Er.	0,02	0,23	0,02	0,26	0,03	0,02	0,02
$2\sigma$	0,0768	1,2024	0,2028	1,4838	0,2956	0,1320	0,1196
L(i)	0,00	0,00	0,00	55,00	0,00	0,00	0,00
L(s)	1,50	25,00	12,50	100,00	20,00	1,50	2,50

*R*, Coeficiente de Regresión. *Er.*, Media de errores absolutos entre las concentraciones certificadas y calculadas para construir las curvas de regresión.  $2\sigma$ , Desviación para 95 % de confianza. *L(i)*, Límite inferior de la curva de regresión. *L(s)*, Límite superior.

El error, calculado de esta manera, no permite comparar los resultados de diferentes elementos ya que los rangos analíticos son muy diferentes. Si se divide este error promedio entre el valor superior del rango de análisis, se observa que este error es muy superior para silicio y cobre (1,33 %) frente a 0,92 % para cromo o 0,80 % para el molibdeno y sólo 0,26 % para hierro, 0,16 % para manganeso y 0,15 % para níquel. Ésta sí es una medida comparativa, estadísticamente no muy correcta, del error que cabe esperar de las determinaciones a realizar con este modelo de regresión.

### **VI.3.- ESTUDIO DE REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO ANALÍTICO.**

En cualquier sistema de microanálisis, como por ejemplo el utilizado para realizar esta regresión, hay partes del conjunto que sufren modificaciones de forma continua o eventual. Algunas de estas partes son el filamento (la fuente de electrones), que tiene una vida útil de aproximadamente 100 a 150 horas de uso, y el detector de Rayos X que lenta, pero inexorablemente, se va cubriendo de una película de aceite. Los residuos depositados sobre la ventana del detector provienen, fundamentalmente, de los vapores del sistema de vacío (bombas rotatorias y difusora de aceite), y de la contaminación que puede llevar superficialmente (en el caso de muestras pulidas siempre hay residuos de estos procedimientos que no es posible eliminar).

En el caso del filamento, ya se indica en el apartado V.2 que es necesario comprobar la estabilidad del mismo cuando se cambia. Una vez que el filamento es estable, las condiciones de emisión son reproducibles.

La contaminación de la ventana de berilio del detector EDS es un problema que se agrava con el tiempo. Tradicionalmente, en los Laboratorios especializados en microanálisis, se realizan periódicamente tareas de mantenimiento para eliminar esta película de aceite. La periodicidad de estas tareas depende del tipo de sistema de vacío empleado y de las muestras analizadas. En el sistema empleado en esta investigación (que incluye bombas de vacío previo rotatorias y bomba de alto vacío difusora de aceite) se ha comprobado que una limpieza anual, realizada por el personal técnico del fabricante, es suficiente.

#### **VI.3.1.- METODOLOGÍA PARA LOS ESTUDIOS DE REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD.**

El estudio de repetibilidad se ha llevado a cabo realizando adquisiciones de espectros, siguiendo el **método de trabajo** descrito en los apartados II.2.5 y V.3.1, de los patrones incluidos en el disco a tiempos variables desde la adquisición de los datos empleados para construir la regresión. El tiempo transcurrido desde la adquisición de los datos de la regresión y la adquisición de los datos del estudio de reproducibilidad y repetibilidad osciló entre ocho y catorce meses.

La adquisición de los espectros, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado II.2.5.4, puede ser realizado por cualquier usuario que tenga una experiencia mínima y los resultados que se obtienen son comparables.

Sin embargo, en el procesamiento de los espectros, en concreto en la modelización del ruido de fondo, es necesaria la intervención del usuario de una forma relativamente subjetiva.

En el apartado **II.2.5.5.b** se indica que es necesario modelar el ruido de fondo de forma que se elimine esta contribución en el espectro. Como se ha comprobado en el apartado **VI.2**, si esta eliminación es correcta, no es necesario introducir una ordenada en el origen en la ecuación. Sin embargo, cuando se trabaja con el detector *KeveX*, el ajuste exacto de la forma de onda del modelo de ruido a la curva real depende de la experiencia del analista. Dos analistas diferentes, aunque ambos experimentados, pueden llegar a modelos finales muy próximos entre sí pero diferentes. Por tanto, es necesario comprobar cómo influye este aspecto sobre el resultado final de la cuantificación. Este problema no se presenta cuando se trabaja con el detector de *Oxford*, ya que en este punto no permite la interacción del usuario.

En resumen, el procedimiento utilizado ha sido el siguiente, ocho meses después de la adquisición de los espectros que han servido para construir las ecuaciones de ajuste, se realizó una nueva adquisición de espectros en todos los aceros del **Disco de Patrones** (todos los de la regresión excepto CU 2 y CU 3). Estos espectros de emisión fueron tratados igual que en el caso anterior y las intensidades netas obtenidas fueron cuantificadas empleando las ecuaciones deducidas en el apartado **VI.2**; estos datos aparecen en las Tablas VI.20 a VI.26 como **Rep 1**.

Posteriormente, doce meses después de la adquisición de los espectros originales, tras una limpieza programada de la ventana del detector (procedimiento realizado durante una revisión de mantenimiento de periodicidad anual, habitual en este tipo de sistemas), se llevó a cabo una nueva adquisición. En este caso se simplificó el procedimiento y sólo se tomaron espectros nuevos en algunos patrones (los datos de las cuantificaciones de esta nueva adquisición se encuentran en las tablas como **Rep 2**).

Para comprobar la reproducibilidad del procedimiento, que como se describe anteriormente depende del usuario, los espectros fueron tratados por dos usuarios distintos para comprobar la influencia del operador sobre los resultados, de esta forma se obtuvieron dos conjuntos de datos de intensidades netas antes de la cuantificación. Los resultados obtenidos por cada uno de los operadores a partir de las adquisiciones **Rep 1** y **Rep 2** se han marcado como **A** y **B** en las Tablas VI.20 a VI.26.

Como el procedimiento de aplicar las fórmulas de ajuste a los datos de intensidades (20 para cada tipo de acero) es una tarea aburrida y tediosa y,

por tanto, la probabilidad de error humano es alta, se diseñó y escribió un programa de ordenador en lenguaje BASIC empleando el compilador instalado por defecto en el sistema operativo MS-DOS. Este programa de cuantificación se describe en detalle a continuación, en el apartado VI.3.2.

### **VI.3.2.- PROGRAMA DE ORDENADOR PARA EL CÁLCULO DE LAS CONCENTRACIONES EMPLEANDO EL AJUSTE DE REGRESIÓN.**

Para facilitar la aplicación repetida del cálculo de concentraciones, una vez calculados los valores de los coeficientes del modelo de regresión, se ha diseñado un sencillo programa en lenguaje BASIC que permite que un usuario sin conocimientos especiales de informática pueda obtener los resultados del análisis de cualquier muestra.

El programa que se describe a continuación es un primer prototipo de lo que podría ser un programa informático comercial para realizar estos cálculos. Este prototipo ha sido diseñado para evaluar la dispersión de las pruebas de repetibilidad llevadas a cabo en esta etapa de la investigación, por eso se solicitan las concentraciones "reales" (es decir certificadas) de las muestras analizadas.

En caso de ser necesaria una nueva calibración del equipo, el programa de ordenador sigue siendo útil con sólo cambiar en la primera parte del programa los valores de las constantes de ajuste de la regresión (obtenidas como se indica en los apartados VI.1 y VI.2).

El programa asume que, obligatoriamente, la información relativa a las intensidades netas de la muestra a cuantificar le va a ser proporcionada dentro de un fichero con formato de texto. Además informa de la posición en la que se almacena el fichero con los resultados de salida, también con formato de texto.

Programa BASIC para el cálculo de concentraciones utilizando las fórmulas desarrolladas para Microanálisis Cuantitativo

MICUAN.BAS

REM Entrada de Datos

'Constantes de la Regresión

A continuación se definen y especifican los valores de las constantes seleccionadas por el programa de ajuste. Las variables no seleccionadas toman valor cero.

KS<sub>i</sub> = 0: KS<sub>i</sub>Cr = 5.082E-05: KS<sub>i</sub>Mn = 0: KS<sub>i</sub>Fe = 9.138E-06:  
KS<sub>i</sub>Ni = 1.217E-03: KS<sub>i</sub>Cu = 0: KS<sub>i</sub>Mo = -1.759E-03  
KS<sub>i</sub>Si = -1.309E-03: KS<sub>i</sub>SiCr = -2.659E-06: KS<sub>i</sub>SiMn = -4.567E-03: KS<sub>i</sub>SiFe = 1.796E-06:  
KS<sub>i</sub>SiNi = -1.683E-05: KS<sub>i</sub>SiCu = 0: KS<sub>i</sub>SiMo = 0  
KCr = 0: KMn = 0.956E-03: KFe = 0: KNi = -13.236E-03: KCu = 0: KMo = 24.812E-03

LCr = 27.038E-03: LCrSi = 1.886E-03: LCrMn = 0: LCrFe = 0:  
LCrNi = 0.172E-03: LCrCu = 0: LCrMo = 6.349E-05  
LCrCr = 8.603E-05: LCrCrSi = -4.550E-06: LCrCrMn = 0: LCrCrFe = -4.638E-08:  
LCrCrNi = 0: LCrCrCu = 0: LCrCrMo = 0  
LSi = 0: LMn = 0: LFe = 0: LNi = -75.898E-03: LCu = 0: LMo = 0

MMn = .119765: MMnSi = 0: MMnCr = -3.56891E-05: MMnFe = -4.7344E-05:  
MMnNi = 0: MMnCu = -9.5186E-04: MMnMo = -2.05444E-04  
MMnMn = 0: MMnMnSi = -2.74131E-06: MMnMnCr = 0: MMnMnFe = 0:  
MMnMnNi = 0: MMnMnCu = 1.246452E-05: MMnMnMo = 4.915566E-06  
MSi = 0: MCr = 0: MFe = 0: MNi = 0: MCu = 0: MMo = 0

NFe = .16073: NFeSi = 0: NFeCr = 0: NFeMn = -1.96503E-04:  
NFeNi = -1.22207E-04: NFeCu = -.003138: NFeMo = 0  
NFeFe = -6.33967E-05: NFeFeSi = 1.255516E-07: NFeFeCr = -3.30484E-08:  
NFeFeMn = 1.266819E-07: NFeFeNi = 0: NFeFeCu = 0: NFeFeMo = 0  
NSi = -.239584: NCr = 0: NMn = 0: NNi = 0: NCu = 2.714082: NMo = -.045985

ONi = .163309: ONiSi = 0: ONiCr = 1.287976E-04: ONiMn = 0:  
ONiFe = -2.90707E-05: ONiCu = .002709: ONiMo = .002959  
ONiNi = 0: ONiNiSi = 0: ONiNiCr = 0: ONiNiMn = -1.23344E-05:  
ONiNiFe = -4.56151E-07: ONiNiCu = -6.25772E-05: ONiNiMo = -3.62547E-05  
OSi = 0: OCr = -1.88144E-04: OMn = 0: OFe = 0: OCu = 0: OMo = 0

PCu = .142231: PCuSi = -.003718: PCuCr = 9.665617E-04: PCuMn = 0:  
PCuFe = 0: PCuNi = -.003256: PCuMo = -.005956  
PCuCu = .043968: PCuCuSi = 3.843622E-04: PCuCuCr = -9.24373E-05: PCuCuMn = 0:  
PCuCuFe = -3.12929E-05: PCuCuNi = 1.304469E-04: PCuCuMo = 0  
PSi = 0: PCr = -.001257: PMn = 0: PFe = 0: PNi = .004112: PMo = .012005

QMo = .205757: QMoSi = 0: QMoCr = -1.65551E-04: QMoMn = 0:  
QMoFe = -7.51323E-05: QMoNi = 0: QMoCu = 0  
QMoMo = 0: QMoMoSi = -6.34999E-05: QMoMoCr = 0: QMoMoMn = -6.85643E-05:  
QMoMoFe = 1.060763E-06: QMoMoNi = 1.004987E-05: QMoMoCu = 0  
QSi = 0: QCr = 0: QMn = 0: QFe = -1.99955E-04: QNi = 0: QCu = .015754

Seguidamente, el programa solicita un texto que identifique la muestra que se va a cuantificar. Empleando ese texto de identificación como opción por defecto, pide que se identifique el nombre del fichero donde se almacenan los resultados de la cuantificación y el nombre del fichero donde se encuentran las intensidades netas. Los nombres de los ficheros de entrada y salida pueden ser alterados. Informa de la posición donde

debe estar el fichero de entrada de datos y donde se almacenará el fichero de salida, estos directorios (o carpetas) no pueden cambiarse. También es posible salir del programa ordenadamente sin realizar ningún cálculo.

COMIENZO:

CLS

Fm\$ = ""

INPUT ; "Id. de la Muestra (pulse < S > para Salir) : ", Fm\$: PRINT : PRINT

IF UCASE\$(Fm\$) = "S" THEN SYSTEM

REM Salida de Resultados

'fichero de salida

SALIDA:

CLS

PRINT : PRINT

PRINT "LOS FICHEROS DE SALIDA SE ALMACENAN EN C:\MICUAN\SALIDA.REG": PRINT : PRINT

PRINT "Introducir nombre del fichero de salida: ( Def= "; Fm\$; " )": INPUT sali\$

IF sali\$ = "" THEN sali\$ = Fm\$

IF sali\$ = "" THEN PRINT "ERROR: debe introducir un nombre.": PRINT "pulse una tecla para continuar": continua\$ = INPUT\$(1): GOTO SALIDA

'Entrada de datos desde fichero

CLS

PRINT : PRINT

PRINT "LOS FICHEROS DE ENTRADA DEBEN ESTAR EN 'C:\MICUAN\DATOS'":

PRINT : PRINT

PRINT "Introducir nombre del fichero de entrada: ( Def= "; Fm\$; " )": INPUT entr\$

IF entr\$ = "" THEN entr\$ = Fm\$

IF entr\$ = "" THEN PRINT "ERROR: debe introducir un nombre.": PRINT "pulse una tecla para continuar": continua\$ = INPUT\$(1): GOTO SALIDA

entra\$ = "C:\MICUAN\DATOS\" + entr\$

salid\$ = "C:\MICUAN\SALIDA.REG" + sali\$

**Ahora se crea el fichero de salida (o se abre si ya existe) y se abre el fichero de entrada para leer la información.**

'lectura de datos y salida de resultados

OPEN salid\$ FOR APPEND ACCESS WRITE AS #1

OPEN entra\$ FOR INPUT ACCESS READ AS #2

Se inicializan los valores promedio de las concentraciones que se van a calcular así como otros parámetros de cálculo del programa y contadores. Se comienza a escribir en el fichero de salida un encabezamiento en el que se hace constar la identificación especificada anteriormente.

'Valor Medio

MedSi = 0: MedCr = 0: MedMn = 0: MedFe = 0: MedNi = 0: MedCu = 0: MedMo = 0

'comienza la impresión del fichero de salida

```
PRINT #1, "      Identificación de la Muestra", Fm$
PRINT #1,
PRINT #1,
PRINT #1,
PRINT #1, "      Nº      Si      Cr      Mn      Fe      Ni      Cu      Mo"
PRINT #1, "      -----"
```

'iniciar contador

I = 0

'ciclo

CICLO:

INPUT #2, N: IF N = 0 THEN GOTO PROMEDIO

INPUT #2, Si, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Mo

'contador del ciclo

I = I + 1

A continuación, se calculan las concentraciones de los elementos de la regresión. Se incluyen todas las variables porque en la parte inicial de este programa se han incluido los valores de todas, especificando cero para las que no han sido seleccionadas por ser poco significativas estadísticamente.

REM Cálculo de concentraciones de los elementos

$$CSi = Si * (KSi + KSiCr * Cr + KSiMn * Mn + KSiFe * Fe + KSiNi * Ni + KSiCu * Cu + KSiMo * Mo) + Si * Si * (KSiSi + KSiSiCr * Cr + KSiSiMn * Mn + KSiSiFe * Fe + KSiSiNi * Ni + KSiSiCu * Cu + KSiSiMo * Mo) + KCr * Cr + KMn * Mn + KFe * Fe + KNi * Ni + KCu * Cu + KMo * Mo$$

$$CCr = Cr * (LCr + LCrSi * Si + LCrMn * Mn + LCrFe * Fe + LCrNi * Ni + LCrCu * Cu + LCrMo * Mo) + Cr * Cr * (LCrCr + LCrCrSi * Si + LCrCrMn * Mn + LCrCrFe * Fe + LCrCrNi * Ni + LCrCrCu * Cu + LCrCrMo * Mo) + LSi * Si + LMn * Mn + LFe * Fe + LNi * Ni + LCu * Cu + LMo * Mo$$

$$CMn = Mn * (MMn + MMnSi * Si + MMnCr * Cr + MMnFe * Fe + MMnNi * Ni + MMnCu * Cu + MMnMo * Mo) + Mn * Mn * (MMnMn + MMnMnSi * Si + MMnMnCr * Cr + MMnMnFe * Fe + MMnMnNi * Ni + MMnMnCu * Cu + MMnMnMo * Mo) + MSi * Si + MCr * Cr + MFe * Fe + MNi * Ni + MCu * Cu + MMo * Mo$$

$$CFe = Fe * (NFe + NFeSi * Si + NFeCr * Cr + NFeMn * Mn + NFeNi * Ni + NFeCu * Cu + NFeMo * Mo) + Fe * Fe * (NFeFe + NFeFeSi * Si + NFeFeCr * Cr + NFeFeMn * Mn + NFeFeNi * Ni + NFeFeCu * Cu + NFeFeMo * Mo) + NSi * Si + NCr * Cr + NMn * Mn + NNi * Ni + NCu * Cu + NMo * Mo$$

$$CNi = Ni * (ONi + ONiSi * Si + ONiCr * Cr + ONiMn * Mn + ONiFe * Fe + ONiCu * Cu + ONiMo * Mo) + Ni * Ni * (ONiNi + ONiNiSi * Si + ONiNiCr * Cr + ONiNiMn * Mn + ONiNiFe * Fe + ONiNiCu * Cu + ONiNiMo * Mo) + OSi * Si + OCr * Cr + OMn * Mn + OFe * Fe + OCu * Cu + OMo * Mo$$

$$CCu = Cu * (PCu + PCuSi * Si + PCuCr * Cr + PCuMn * Mn + PCuFe * Fe + PCuNi * Ni + PCuMo * Mo) + Cu * Cu * (PCuCu + PCuCuSi * Si + PCuCuCr * Cr + PCuCuMn * Mn + PCuCuFe * Fe + PCuCuNi * Ni + PCuCuMo * Mo) + PSi * Si + PCr * Cr + PMn * Mn + PFe * Fe + PNi * Ni + PMo * Mo$$

$$CMo = Mo * (QMo + QMoSi * Si + QMoCr * Cr + QMoMn * Mn + QMoFe * Fe + QMoNi * Ni + QMoCu * Cu) + Mo * Mo * (QMoMo + QMoMoSi * Si + QMoMoCr * Cr + QMoMoMn * Mn + QMoMoFe * Fe + QMoMoNi * Ni + QMoMoCu * Cu) + QSi * Si + QCr * Cr + QMn * Mn + QFe * Fe + QNi * Ni + QCu * Cu$$

Conforme se van calculando, se van escribiendo en el fichero de salida los valores individuales de cada punto analizado, de esa forma podrá estudiarse cualquier desviación que se observe.

```
PRINT #1, "      "; PRINT #1, USING "##"; N; PRINT #1, "      ";
PRINT #1, USING "###.##"; CSi; PRINT #1, "      ";
PRINT #1, USING "###.##"; CCr; PRINT #1, "      ";
PRINT #1, USING "###.##"; CMn; PRINT #1, "      ";
PRINT #1, USING "###.##"; CFe; PRINT #1, "      ";
PRINT #1, USING "###.##"; CNi; PRINT #1, "      ";
PRINT #1, USING "###.##"; CCu; PRINT #1, "      ";
PRINT #1, USING "###.##"; CMo; PRINT #1,
```

Se realizan cálculos para obtener el valor promedio final y se continúa con el siguiente ciclo (en el caso de que queden más puntos en el fichero de intensidades).

'Valor Medio (suma de los resultados hasta el ciclo i)

MedSi = MedSi + CSi; MedCr = MedCr + CCr; MedMn = MedMn + CMn; MedFe = MedFe + CFe;  
MedNi = MedNi + CNi; MedCu = MedCu + CCu; MedMo = MedMo + CMo

IF EOF(2) > 0 THEN GOTO PROMEDIO

'proximo ciclo

GOTO CICLO

Una vez alcanzado el final del fichero de entrada de intensidades, "EOF(2)>0", se calcula el promedio final de las concentraciones calculadas y se imprimen estos resultados y el intervalo de confianza del 95 % calculado para la regresión en el apartado VI.2.1.

PROMEDIO:

'Cálculo del Valor Medio

PmedSi = MedSi / I; PmedCr = MedCr / I; PmedMn = MedMn / I; PmedFe = MedFe / I;  
PmedNi = MedNi / I; PmedCu = MedCu / I; PmedMo = MedMo / I;

'Salida Media

```
PRINT #1, "      ====="
PRINT #1, "      Med = "; PRINT #1, USING "###.##"; PmedSi; PRINT #1, "      ";
PRINT #1, USING "###.##"; PmedCr; PRINT #1, "      ";
PRINT #1, USING "###.##"; PmedMn; PRINT #1, "      ";
```



```
PRINT #1, USING "###.##"; PmedFe; : PRINT #1, " ";
PRINT #1, USING "###.##"; PmedNi; : PRINT #1, " ";
PRINT #1, USING "###.##"; PmedCu; : PRINT #1, " ";
PRINT #1, USING "###.##"; PmedMo; : PRINT #1,
```

'Salida Desviación Estandar, por Elementos

```
PRINT #1,
PRINT #1, "Des.Es. = "; : PRINT #1, "±0.077"; : PRINT #1, " ";
PRINT #1, "±1.202"; : PRINT #1, " ";
PRINT #1, "±0.203"; : PRINT #1, " ";
PRINT #1, "±1.484"; : PRINT #1, " ";
PRINT #1, "±0.296"; : PRINT #1, " ";
PRINT #1, "±0.132"; : PRINT #1, " ";
PRINT #1, "±0.120"; : PRINT #1,
```

CLOSE

PRINT : PRINT : PRINT

Para terminar, el programa pregunta si se quiere ejecutar de nuevo o se desea salir.

```
INPUT ""Desea ejecutar el programa otra vez ( Def= Si )"; cic$
IF cic$ = "" THEN cic$ = "SI"
IF UCASE$(cic$) = "SI" OR UCASE$(cic$) = "S" THEN GOTO COMIENZO
```

REM Salida

SYSTEM

END

### VI.3.3.- RESULTADOS DEL ESTUDIO.

El programa de ordenador descrito en el apartado VI.3.2 se empleó para calcular las concentraciones de los elementos del estudio en los mismos patrones incluidos en el disco durante los estudios de repetibilidad y reproducibilidad, esto permitió observar la versatilidad y facilidad de manejo de este programa.

Seguidamente, en las Tablas VI.20 a VI.26, se incluyen resultados obtenidos en los ensayos de repetibilidad y reproducibilidad, junto con los valores de referencia y los predichos a partir de la adquisición de datos originales, que ha sido empleada para construir la regresión. En todos los casos los datos de la tabla corresponden al promedio de los valores obtenidos para cada patrón.

**TABLA VI.20.- Estudio de repetibilidad para el silicio.**

<b>PATRÓN</b>	<b>SICR</b>	<b>SICC</b>	<b>Rep 1 A</b>	<b>Rep 1 B</b>	<b>Rep 2 A</b>	<b>Rep 2 B</b>
<b>AISI 410LM a</b>	0,27	0,29	0,19	0,23		
<b>AISI 410LM b</b>	0,31	0,32	0,24	0,25	0,36	0,28
<b>AISI 410S</b>	0,43	0,39	0,50	0,49		
<b>AISI 420</b>	0,45	0,43	0,42	0,43		
<b>AISI 430</b>	0,32	0,34	0,37	0,39		
<b>AISI 434</b>	0,34	0,32	0,40	0,33		
<b>AISI 316</b>	0,27	0,28	0,31	0,35		
<b>AISI 304</b>	0,38	0,39	0,45	0,44	0,39	0,42
<b>AISI 304L</b>	0,38	0,38	0,41	0,43		
<b>AISI 310</b>	0,98	1,00	0,92	0,91	1,03	1,02
<b>CU 1</b>	0,39	0,39	0,34	0,31	0,36	0,36
<b>BAS 61</b>	0,42	0,45	0,38	0,34		
<b>BAS 452</b>	0,06	0,06	0,10	0,12		
<b>BCS 290</b>	0,34	0,34	0,38	0,40		
<b>BAS 409</b>	1,46	1,46	1,48	1,41	1,40	1,47

**PATRÓN**; identificación del acero. **SICR**; concentración certificada de silicio. **SICC**; concentración de silicio calculada empleando los datos de intensidades de la regresión. **Rep 1 A**; resultados del estudio de repetibilidad, grupo de espectros nº 1 (ocho meses después de la adquisición para la construcción de la curva de calibrado, antes de limpiar el detector); concentraciones calculadas a partir del procesado realizado por el "usuario A". **Rep 1 B**; estudio de repetibilidad, grupo de espectros nº 1; procesado realizado por el "usuario B". **Rep 2 A**; estudio de repetibilidad, grupo de espectros nº 2 (cuatro meses después de Rep 1; después de limpiar el detector); concentraciones calculadas por el "usuario A". **Rep 2 B**; estudio de repetibilidad, grupo de espectros nº 2; concentraciones calculadas por el "usuario B".

En estas tablas, VI.20 a VI.26, no se han incluido las desviaciones individuales, o residuales, para cada patrón (que se obtienen como resultado en el programa anterior, esta desviación es la diferencia entre el valor certificado y el medido en el ensayo de que se trate), aunque puede calcularse en cualquier momento.

En general se obtuvieron resultados mucho mejores que los que se consiguen utilizando la técnica ZAF. Sin embargo, hay casos concretos en que no se obtuvieron buenos resultados.

**TABLA VI.21.- Estudio de repetibilidad para el cromo.**

<b>PATRÓN</b>	<b>CRCR</b>	<b>CRCC</b>	<b>Rep 1 A</b>	<b>Rep 1 B</b>	<b>Rep 2 A</b>	<b>Rep 2 B</b>
<b>AISI 410LM a</b>	11,03	11,11	11,77	11,40		
<b>AISI 410LM b</b>	11,16	11,46	11,95	10,78	11,96	11,67
<b>AISI 410S</b>	12,25	12,57	12,86	11,91		
<b>AISI 420</b>	13,42	13,15	12,56	12,48		
<b>AISI 430</b>	16,32	16,09	15,79	15,86		
<b>AISI 434</b>	16,36	16,13	16,15	16,75		
<b>AISI 316</b>	17,06	17,12	17,20	17,14		
<b>AISI 304</b>	18,38	18,42	18,46	18,43	18,33	18,11
<b>AISI 304L</b>	18,29	18,47	18,21	18,16		
<b>AISI 310</b>	24,21	24,21	24,20	24,73	24,11	24,57
<b>CU 1</b>	16,04	16,08	15,96	15,98	15,92	16,06
<b>BAS 61</b>	15,20	15,08	15,20	14,21		
<b>BAS 452</b>	0,07	0,06	0,08	0,07		
<b>BCS 290</b>	0,16	0,18	0,33	0,25		
<b>BAS 409</b>	0,94	0,88	0,98	0,96	1,07	1,09

CRCR; concentración real de cromo. CRCC; concentración calculada de cromo empleando los datos de intensidades de la regresión. PATRÓN, Rep 1 A, Rep 1 B, Rep 2 A, Rep 2 B; igual que en la Tabla VI.20.

**TABLA VI.22.- Estudio de repetibilidad para el manganeso.**

<b>PATRÓN</b>	<b>MNCR</b>	<b>MNCC</b>	<b>Rep 1 A</b>	<b>Rep 1 B</b>	<b>Rep 2 A</b>	<b>Rep 2 B</b>
<b>AISI 410LM a</b>	0,86	0,89	0,86	0,86		
<b>AISI 410LM b</b>	0,52	0,53	0,56	0,59	0,62	0,65
<b>AISI 410S</b>	0,51	0,54	0,50	0,51		
<b>AISI 420</b>	0,83	0,82	0,82	0,81		
<b>AISI 430</b>	0,37	0,34	0,40	0,44		
<b>AISI 434</b>	0,30	0,30	0,31	0,28		
<b>AISI 316</b>	1,15	1,16	1,15	1,11		
<b>AISI 304</b>	1,47	1,48	1,42	1,49	1,53	1,50
<b>AISI 304L</b>	1,36	1,34	1,37	1,34		
<b>AISI 310</b>	0,29	0,31	0,32	0,32	0,37	0,38
<b>CU 1</b>	0,25	0,26	0,24	0,26	0,24	0,25
<b>BAS 61</b>	0,78	0,73	0,77	0,83		
<b>BAS 452</b>	1,30	1,28	1,23	1,22		
<b>BCS 290</b>	12,50	12,49	12,51	12,56		
<b>BAS 409</b>	0,44	0,42	0,45	0,46	0,53	0,51

MNCR; concentración real de manganeso. MNCC; concentración calculada de manganeso empleando los datos de intensidades de la regresión. PATRÓN, Rep 1 A, Rep 1 B, Rep 2 A, Rep 2 B; igual que en la Tabla VI.20.

**TABLA VI.23.- Estudio de repetibilidad para el hierro.**

<b>PATRÓN</b>	<b>FECR</b>	<b>FECC</b>	<b>Rep 1 A</b>	<b>Rep 1 B</b>	<b>Rep 2 A</b>	<b>Rep 2 B</b>
<b>AISI 410LM a</b>	87,34	86,73	86,84	86,78		
<b>AISI 410LM b</b>	87,02	86,46	86,47	86,44	85,90	86,08
<b>AISI 410S</b>	86,51	86,14	86,31	86,22		
<b>AISI 420</b>	84,78	85,64	85,64	85,50		
<b>AISI 430</b>	82,67	82,93	83,10	82,98		
<b>AISI 434</b>	81,59	81,72	82,28	82,15		
<b>AISI 316</b>	68,06	68,08	68,81	68,74		
<b>AISI 304</b>	70,73	70,62	71,40	71,38	70,67	70,59
<b>AISI 304L</b>	69,87	70,04	70,17	70,38		
<b>AISI 310</b>	54,84	54,78	54,83	54,81	54,89	54,94
<b>CU 1</b>	81,61	81,83	82,37	82,29	81,30	81,88
<b>BAS 61</b>	77,14	76,56	77,19	77,13		
<b>BAS 452</b>	97,79	97,85	98,57	98,49		
<b>BCS 290</b>	85,01	84,94	85,92	85,83		
<b>BAS 409</b>	93,31	93,24	93,43	93,37	91,96	91,93

FECR; concentración real de hierro. FECC; concentración calculada de hierro empleando los datos de intensidades de la regresión. **PATRÓN, Rep 1 A, Rep 1 B, Rep 2 A, Rep 2 B;** igual que en la Tabla VI.20.

**TABLA VI.24.- Estudio de repetibilidad para el níquel.**

<b>PATRÓN</b>	<b>NICR</b>	<b>NICC</b>	<b>Rep 1 A</b>	<b>Rep 1 B</b>	<b>Rep 2 A</b>	<b>Rep 2 B</b>
<b>AISI 410LM a</b>	0,38	0,35	0,50	0,49		
<b>AISI 410LM b</b>	0,82	0,91	0,95	0,92	0,99	0,86
<b>AISI 410S</b>	0,14	0,13	0,26	0,23		
<b>AISI 420</b>	0,15	0,16	0,25	0,23		
<b>AISI 430</b>	0,16	0,15	0,26	0,23		
<b>AISI 434</b>	0,18	0,17	0,31	0,29		
<b>AISI 316</b>	10,69	10,68	10,88	10,84		
<b>AISI 304</b>	8,16	8,17	8,18	8,16	8,45	8,44
<b>AISI 304L</b>	9,26	9,22	9,21	9,15		
<b>AISI 310</b>	19,21	19,20	19,18	19,36	19,13	19,07
<b>CU 1</b>	0,17	0,19	0,23	0,21	0,16	0,10
<b>BAS 61</b>	6,26	6,25	6,33	6,53		
<b>BAS 452</b>	0,19	0,19	0,24	0,23		
<b>BCS 290</b>	0,29	0,29	0,30	0,30		
<b>BAS 409</b>	3,06	3,03	3,15	3,16	2,98	2,83

NICR; concentración real de níquel. NICC; concentración calculada de níquel empleando los datos de intensidades de la regresión. **PATRÓN, Rep 1 A, Rep 1 B, Rep 2 A, Rep 2 B;** igual que en la Tabla VI.20.

**TABLA VI.25.- Estudio de repetibilidad para el cobre.**

<b>PATRÓN</b>	<b>CUCR</b>	<b>CUCC</b>	<b>Rep 1 A</b>	<b>Rep 1 B</b>	<b>Rep 2 A</b>	<b>Rep 2 B</b>
<b>AISI 410LM a</b>	0,07	0,06	0,18	0,20		
<b>AISI 410LM b</b>	0,07	0,14	0,19	0,16	0,17	0,15
<b>AISI 410S</b>	0,07	0,06	0,15	0,19		
<b>AISI 420</b>	0,04	0,04	0,16	0,16		
<b>AISI 430</b>	0,04	0,04	0,05	0,06		
<b>AISI 434</b>	0,10	0,13	0,32	0,29		
<b>AISI 316</b>	0,23	0,23	0,18	0,20		
<b>AISI 304</b>	0,25	0,25	0,21	0,23	0,33	0,28
<b>AISI 304L</b>	0,19	0,16	0,15	0,17		
<b>AISI 310</b>	0,05	0,05	0,00	0,01	0,04	0,00
<b>CU 1</b>	1,43	1,39	1,43	1,51	1,42	1,46
<b>BAS 61</b>	0,10	0,11	0,20	0,20		
<b>BAS 452</b>	0,22	0,19	0,13	0,13		
<b>BCS 290</b>	0,17	0,17	0,08	0,09		
<b>BAS 409</b>	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07

**CUCR**; concentración real de cobre. **CUCC**; concentración calculada de cobre empleando los datos de intensidades de la regresión. **PATRÓN**, **Rep 1 A**, **Rep 1 B**, **Rep 2 A**, **Rep 2 B**; igual que en la Tabla VI.20.

**TABLA VI.26.- Estudio de repetibilidad para el molibdeno.**

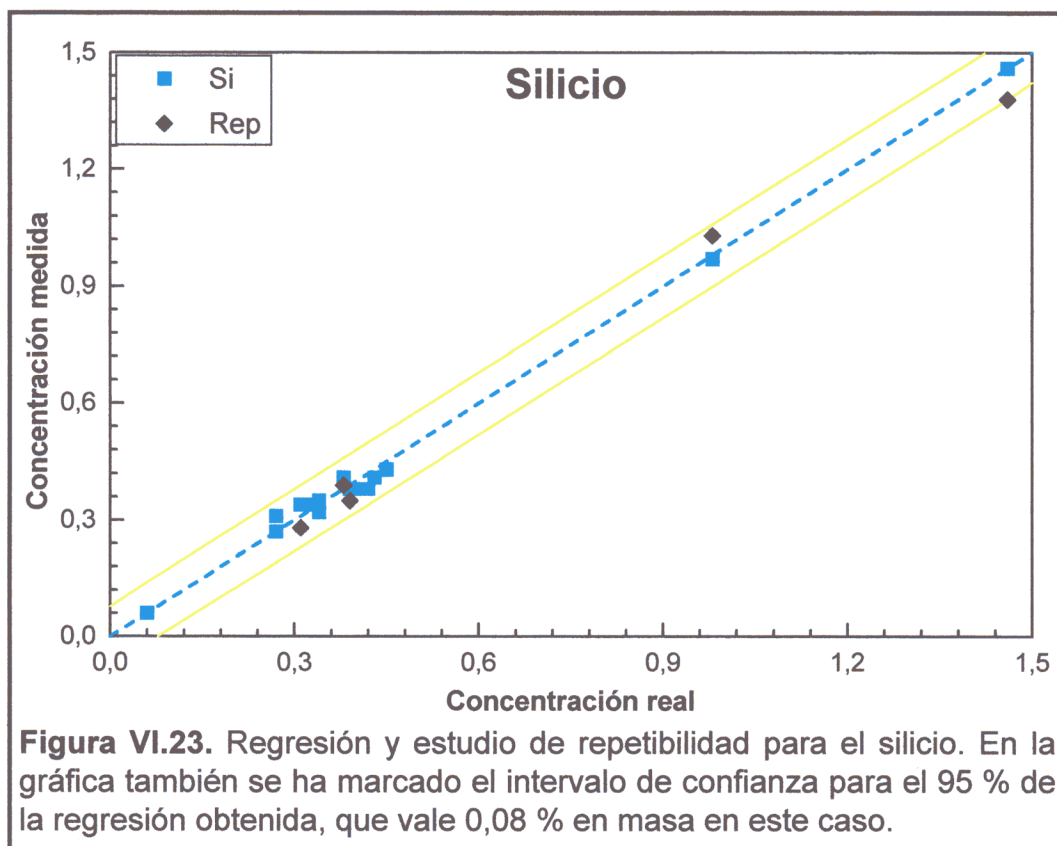
<b>PATRÓN</b>	<b>MOCR</b>	<b>MOCC</b>	<b>Rep 1 A</b>	<b>Rep 1 B</b>	<b>Rep 2 A</b>	<b>Rep 2 B</b>
<b>AISI 410LM a</b>	0,00	0,00	0,00	0,00		
<b>AISI 410LM b</b>	0,06	0,06	0,00	0,00	0,00	0,05
<b>AISI 410S</b>	0,02	0,03	0,00	0,00		
<b>AISI 420</b>	0,00	0,02	0,00	0,00		
<b>AISI 430</b>	0,00	0,01	0,00	0,00		
<b>AISI 434</b>	1,00	0,99	0,92	0,89		
<b>AISI 316</b>	2,21	2,20	2,32	2,30		
<b>AISI 304</b>	0,33	0,32	0,15	0,25	0,21	0,30
<b>AISI 304L</b>	0,28	0,28	0,23	0,18		
<b>AISI 310</b>	0,10	0,13	0,11	0,12	0,04	0,16
<b>CU 1</b>	0,01	0,04	0,00	0,00	0,10	0,09
<b>BAS 61</b>	0,00	0,11	0,00	0,00		
<b>BAS 452</b>	0,05	0,11	0,09	0,07		
<b>BCS 290</b>	0,03	0,02	0,05	0,04		
<b>BAS 409</b>	0,65	0,62	0,62	0,63	0,65	0,67

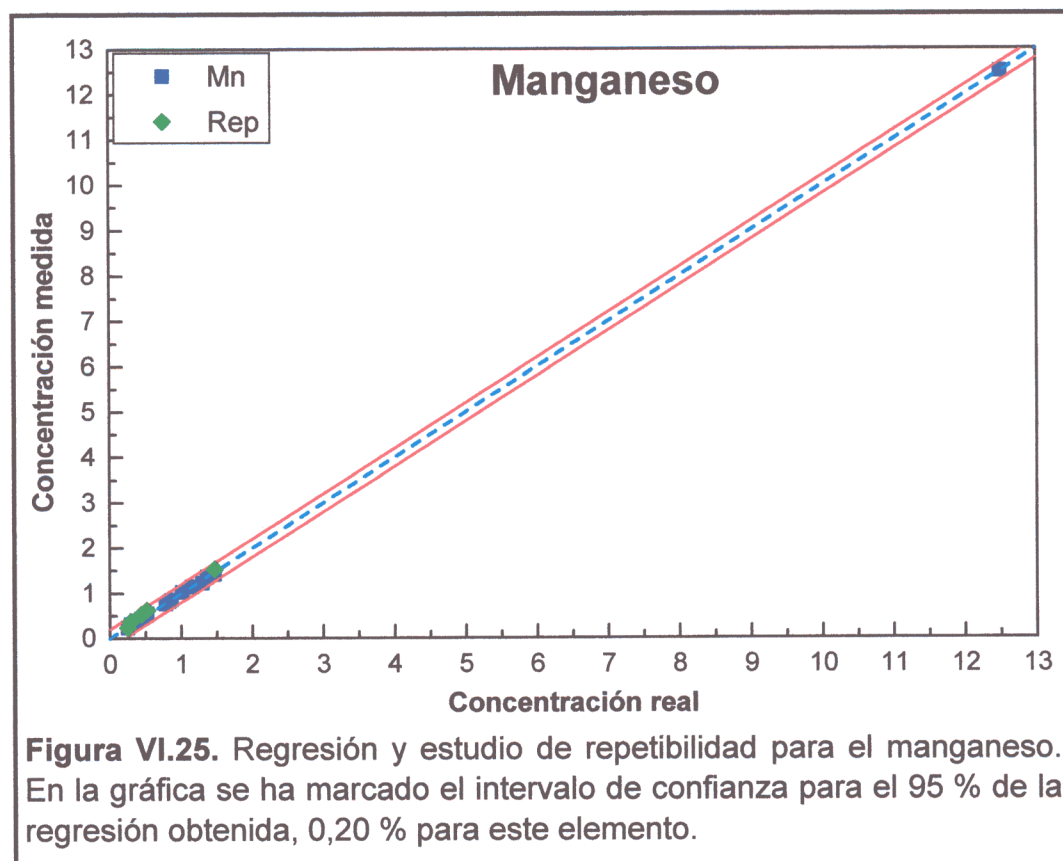
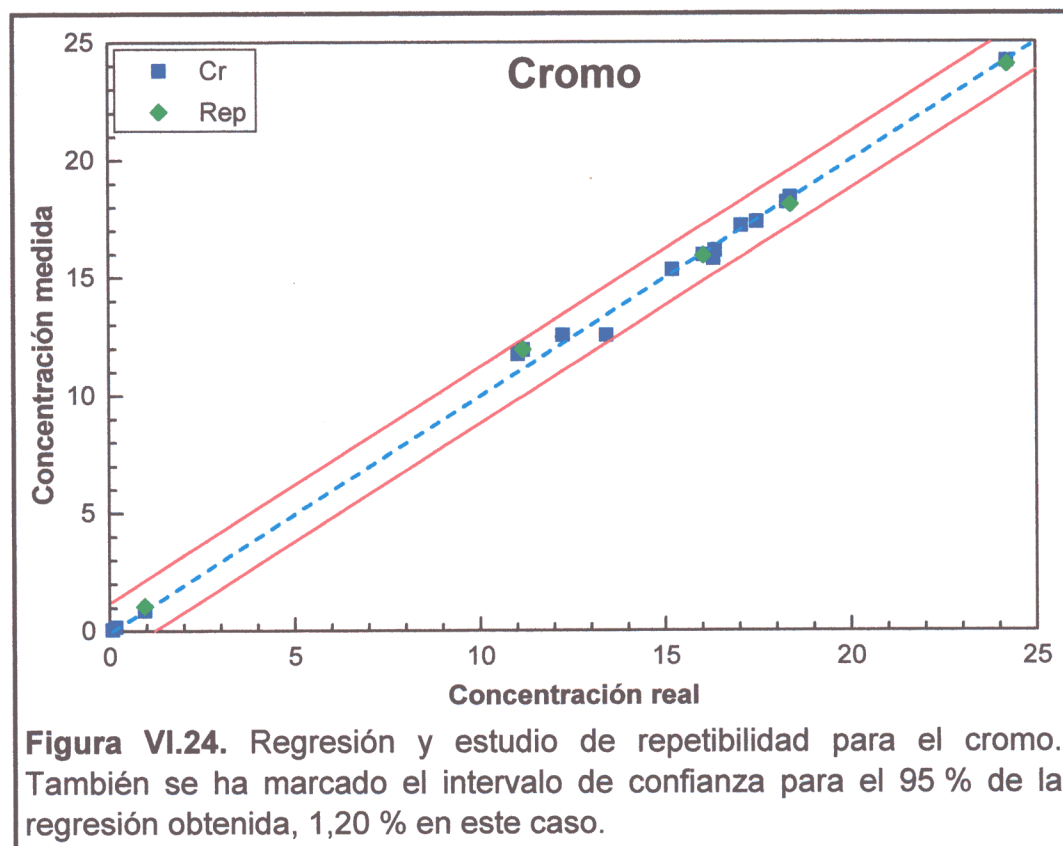
**MOCR**; concentración real de molibdeno. **MOCC**; concentración calculada de molibdeno empleando los datos de intensidades de la regresión. **PATRÓN**, **Rep 1 A**, **Rep 1 B**, **Rep 2 A**, **Rep 2 B**; igual que en la Tabla VI.20.

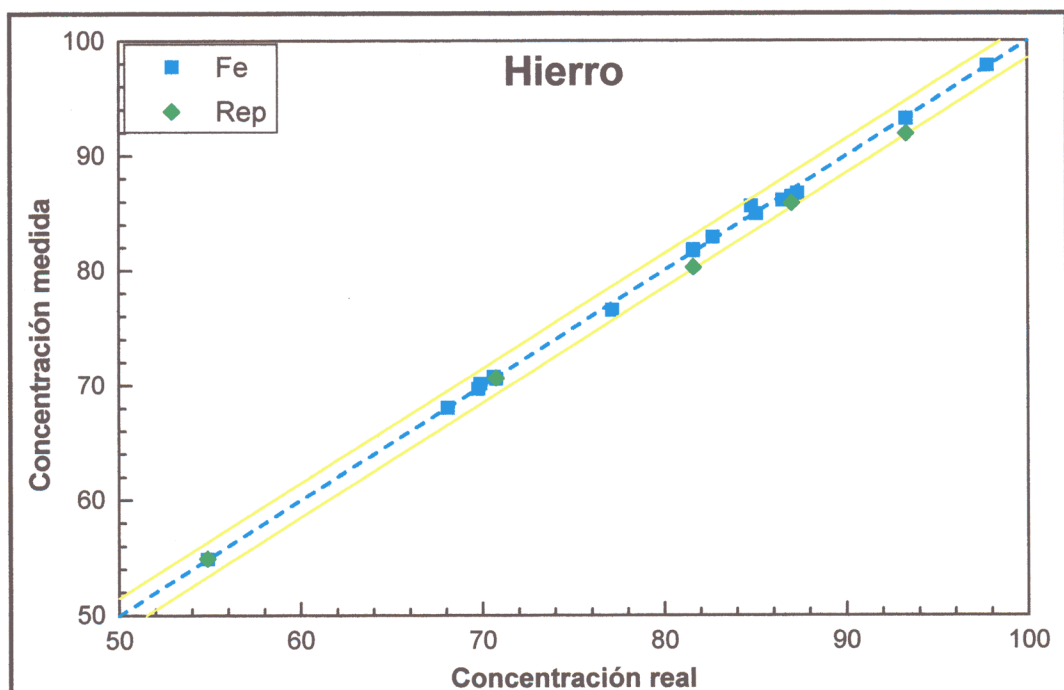
Los resultados que no son buenos se concentran principalmente en los elementos minoritarios, silicio y cobre. En el caso del silicio, se debe a que es el elemento de menor energía que se analiza, y en ese rango la radiación de fondo es muy intensa, esto se agrava por las deposiciones de vapores en la ventana del detector. Los malos resultados en el cobre deben achacarse fundamentalmente a que este elemento está en concentraciones comparativamente bajas en la mayoría de las ocasiones, además, hay pocos patrones de concentraciones intermedias. En cualquier caso, las muestras reales tendrán las mismas características.

A continuación, en las Figuras VI.23 a VI.29, se han representado los resultados de las regresiones obtenidas para los elementos del estudio, junto con los intervalos de confianza expresados como porcentaje en masa (las rectas paralelas en color rojo a ambos lados de la principal, de trazo intermitente, en color azul claro).

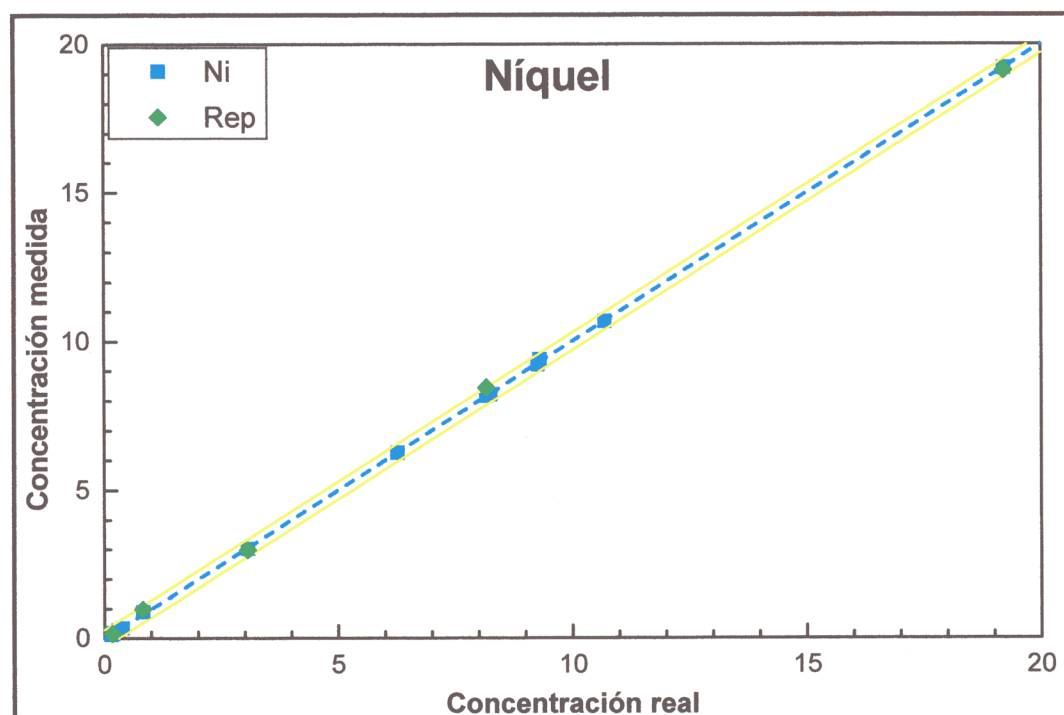
Para simplificar la representación, en las gráficas se han representado sólo los promedios de la adquisición original (concentraciones calculadas empleando los datos de intensidades que han servido para construir la regresión, marcados en las Tablas VI.20 a VI.26 con el nombre del elemento terminado en **CC**) y los resultados de la prueba de reproducibilidad realizada tras la limpieza de la ventana del detector (en las Tablas VI.20 a VI.26 corresponde a la columna encabezada **Rep 2 A**).





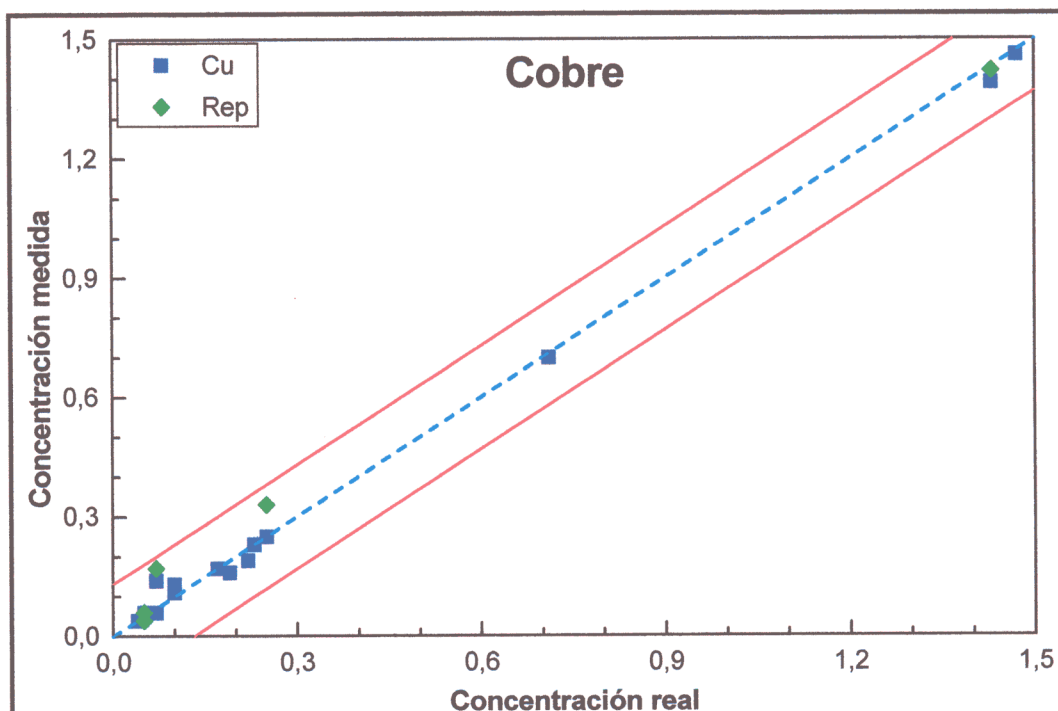


**Figura VI.26.** Regresión y estudio de repetibilidad para el hierro. En la gráfica también aparece representado el intervalo de confianza para el 95 % de la regresión obtenida, que vale 1,48 %.

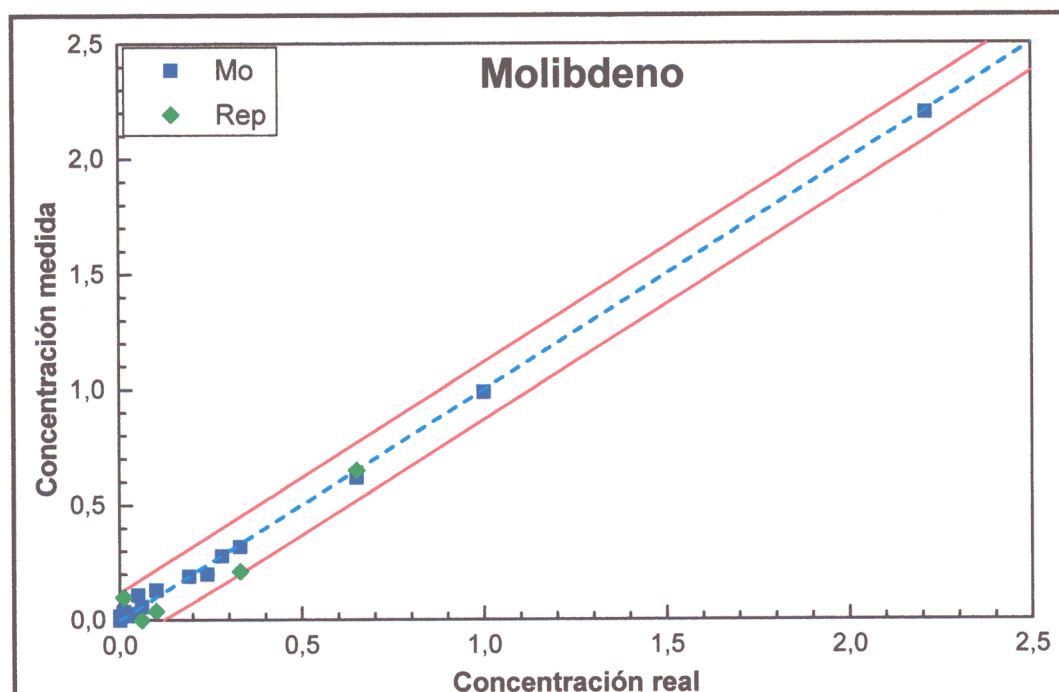


**Figura VI.27.** Regresión y estudio de repetibilidad para el níquel. Se ha incluido en la gráfica el intervalo de confianza para el 95 % de la regresión obtenida, 0,30 %.





**Figura VI.28.** Regresión y estudio de repetibilidad para el cobre. En la representación se ha incluido el intervalo de confianza para el 95 % de la regresión obtenida, que tiene un valor del 0,13 % para el cobre.



**Figura VI.29.** Regresión y estudio de repetibilidad para el molibdeno. En ésta también se representa el intervalo de confianza para el 95 % de la regresión obtenida, 0,12 % en este caso.

A la vista de estos gráficos puede sorprender el hecho de que la desviación para el cromo sea comparativamente grande, mucho mayor en proporción que para el manganeso, hierro o níquel, mayor incluso que para el molibdeno, a priori uno de los minoritarios. Sin embargo, hay que recordar que en la descripción del estudio metalográfico realizado en los patrones antes de su montaje en el disco se indica la existencia de carburos de cromo en varios materiales.

La presencia de estos carburos provoca que haya más puntos de lo normal fuera del intervalo de confianza especificado durante la adquisición y tratamiento para obtener intensidades netas. Una consecuencia directa de esta abundancia de puntos anormales es que la regresión propiamente dicha se ha construido con menos puntos que para otros elementos, y además, más dispersos. Por tanto, el rango necesario para obtener el mismo intervalo de confianza es mayor.

Este intervalo de confianza es mayor en el silicio y el cobre, tal como se indicaba en el apartado VI.2.1. En el caso del silicio no hay una interpretación sencilla a este aspecto porque parece evidente que la presencia de inclusiones típicas del material no debe afectar a la regresión (por una parte, no son abundantes y, por otra, en cuanto se observe una, su espectro es fácilmente reconocible, no se tendría en cuenta en el estudio).

Otra posibilidad es la siguiente, aunque generalmente, cuando se realizan microanálisis empleando el detector de Si(Li), se obtiene una señal de silicio superior a la real, este hecho contribuiría de forma constante a todos los espectros adquiridos, y una interferencia aditiva constante de este tipo sería corregida por la regresión, no afectaría a la dispersión de la medida.

La única explicación razonable parte del hecho de que la película de carbono que recubre el disco de patrones tenga un espesor variable (o esté ausente, como ocurre con los patrones CU 2 y CU 3, incluidos en la regresión pero no en el Disco de Patrones). Un espesor de esta película de grafito variable provoca la emisión de un ruido, o "background", variable que difícilmente es corregido por el usuario (o por cualquier sistema automático). La intensidad del ruido en la zona donde aparece la señal analítica del silicio, que habitualmente es alta, se vuelve de esta forma variable, y en cierta medida incontrolable.

La alta desviación estándar obtenida para el cobre puede relacionarse principalmente con los pocos patrones con concentraciones intermedias y

altas que han sido incluidos en el estudio (sólo tres con concentraciones superiores al 0,3 % en masa).

Además, como se desprende del estudio metalográfico, en el apartado **IV.3**, de esos tres materiales, dos de ellos no son monofásicos, como es recomendable. Aleatoriamente se han seleccionado los puntos de los análisis que habrán caído sobre las fases, proporcionalmente a su abundancia, y el contenido de cobre medido dependerá de la fase específica analizada. Estas diferencias en composición, aunque sean pequeñas, al final implican que la dispersión de los resultados analíticos es mayor que la que habría en el caso de que el material fuera absolutamente monofásico.

Otra razón que justifica la desviación estándar relativamente alta en el cobre tiene que ver con la energía de excitación empleada, 15 keV. Esta energía es inferior a dos veces la energía del límite de absorción de la línea analítica empleada, la  $K_{ab}$  del cobre vale 8,98 keV. Este hecho, unido a las bajas concentraciones de este elemento en los patrones hace que la señal medida sea muy débil y sometida a variaciones aleatorias importantes, reflejadas en la desviación estándar.

#### **VI.4.- APLICACIÓN DEL NUEVO MÉTODO DE MICROANÁLISIS A LA DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE UN ACERO DESCONOCIDO.**

Analizando los resultados obtenidos hasta ahora, se ha diseñado un conjunto de materiales, de aceros, que han sido estudiados para su empleo como patrones de microanálisis.

Posteriormente, se partió de un sistema de microanálisis convencional ampliamente extendido, formado por un microscopio SEM y un detector EDS con ventana de berilio, que fue estudiado y optimizado para obtener los mejores resultados en el microanálisis de acero, combinando la sensibilidad, la selectividad (resolución espectral) y la resolución espacial (lateral y en profundidad).

Finalmente, a partir de las intensidades netas de los elementos analizados, se dedujo un modelo de ajuste paramétrico que relaciona la señal medida con la concentración de esos elementos en el patrón. A partir de este modelo paramétrico se deducen interferencias de hasta segundo orden que no son incorporadas en modelos generalistas ampliamente utilizados, como la cuantificación ZAF.

Una vez obtenidas las ecuaciones de ajuste que permiten determinar la concentración de determinados elementos en un acero, es necesario comprobar la eficacia de este método en condiciones reales simuladas. Es decir, si con este método es posible el análisis de una muestra de acero desconocida y obtener en el resultado una fiabilidad mayor que la que se obtiene con la técnica de cuantificación ZAF (apartados I.2 y I.6.2). Esta prueba permite evaluar la aplicabilidad del método analítico.

Con objeto de evaluar dicha aplicabilidad del método de microanálisis a la determinación de la composición química de una muestra desconocida, se seleccionó un acero diferente a los que forman parte del Disco de Patrones.

Para esta prueba se ha seleccionado un acero monofásico (química y estructuralmente), cuya composición química puede analizarse fácilmente por técnicas de macroanálisis convencionales, de esta forma podrá establecerse una comparación directa entre la composición química "verdadera" (la del macroanálisis) y la analizada por microanálisis (empleando la cuantificación convencional, ZAF, y la deducida en este trabajo).

La composición química de este acero "desconocido" fue analizada mediante FRX y también mediante microanálisis SEM-EDS (cuantificándose con el nuevo

método de microanálisis y con los algoritmos ZAF), finalmente, se comparan los resultados.

El acero seleccionado fue suministrado por la empresa ACERINOX y corresponde a su tipo normalizado ACX 140, que se encuentra incluido dentro del estándar AISI 304. La identificación específica de este acero es, de acuerdo con la nomenclatura del suministrador, 03LB65.

#### VI.4.1.- DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA MEDIANTE FRX DE UN ACERO TIPO ACX 140 (03LB65) "DESCONOCIDO".

La muestra de acero fue analizada siguiendo el mismo procedimiento que se siguió para certificar las composiciones de los aceros empleados como patrones, de esta forma, las pequeñas variaciones aleatorias que puede haber de un análisis puntual a otro son minimizadas. Este procedimiento está descrito en el apartado II.2.1.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla VI.27. Cuando se emplean detectores EDS el hierro se detecta junto con los demás elementos, pero no se analiza de forma rutinaria en los aceros (ver apartado II.2.2), es necesario dar un valor al mismo. Se ha calculado la concentración de dicho elemento por diferencia hasta 100 % y se ha incluido en la tabla.

**TABLA VI.27.- Composición química por FRX del acero 03LB65. Concentraciones como porcentaje en masa.**

C	N	Si	P	S	Ti	Cr	Mn
0,039	0,0443	0,41	0,028	0,002	0,012	17,52	1,12
Fe	Co	Ni	Cu	Nb	Mo	Sn	
71,47	0,089	8,67	0,295	0,010	0,280	0,013	

C, S y N son determinados mediante analizadores automáticos. El resto de los elementos es analizado mediante FRX. El hierro, que no se ha analizado, ha sido calculado por balance hasta 100 %.

Mediante microanálisis SEM-EDS sólo es posible cuantificar aquellos elementos que se encuentren en cantidad superior al 0,1 % en masa, por tanto, los elementos C, N, P, S, Ti, Co, Nb y Sn no podrán ser analizados.

#### **VI.4.2.- PREPARACIÓN DE LA MUESTRA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA MEDIANTE SEM-EDS.**

Es muy importante que el estado superficial de la muestra que se va a analizar sea lo más parecido posible al obtenido en la preparación de los patrones, por tanto, la muestra a analizar fue pulida mecánicamente por procedimientos metalográficos habituales hasta conseguir un acabado superficial de tipo especular con pasta de diamante.

Se emplearon los mismos pasos intermedios que en el pulido del Disco de Patrones, aunque esto no es estrictamente imprescindible (es suficiente con que el acabado final sea comparable), se siguió el mismo procedimiento estándar del Laboratorio que fue empleado con el Disco, de esta forma se evitan problemas en este punto.

No se recubre la muestra con carbono, este paso que tiene importancia para garantizar la conductividad superficial del disco de patrones y preservar de la oxidación superficial, puede significar una operación innecesaria en esta etapa, toda vez que este carbono queda en la superficie donde su contribución al espectro final es mínima y, además, no se analiza.

#### **VI.4.3.- ADQUISICIÓN DE INTENSIDADES NETAS DE LA MUESTRA PROBLEMA.**

Una vez que la muestra ha sido preparada, se introduce el interior de la cámara portamuestras del microscopio SEM, y se ajustan las variables geométricas a sus valores recomendados, siguiendo el método de trabajo habitual en la técnica, descrito por el fabricante (apartados II.2.5.1 y II.2.5.2).

*No es necesario que el Disco de Patrones se encuentre en el interior de la cámara portamuestras.*

Seguidamente, se fijan las variables electrónicas a sus valores óptimos, descritos en el apartado V.3.6 (estos son constante de tiempo del analizador multicanal, **TC, 4,5 ms**; potencial de aceleración del haz de electrones, **AV, 15 keV**; densidad de entrada de Rayos X al detector, **XRED, 3.500 c/s**; y tiempo de adquisición de cada uno de los espectros, **AT, 200 s**), y se deja estabilizar la corriente de emisión de electrones durante 90 minutos, como mínimo, tal como se indica en el apartado V.2 (la densidad de entrada de rayos X al detector, **XRED**, se fija una vez que el haz se ha estabilizado).

A continuación, siguiendo los procedimientos descritos en los apartados **II.2.5.4**, **II.2.6.1**, **V.3.1** y **VI.1.1**, se adquieren 20 espectros de la muestra (o de cada una de las muestras) problema, considerando que cada uno de ellos se encuentre al menos a 2  $\mu\text{m}$  de cualquier partícula extraña, tal como se indica en el apartado **II.2.5.4**.

Una vez terminada la adquisición de los espectros de emisión, se extraen las intensidades netas de los elementos presentes (eliminando los picos de escape y el ruido de fondo y aplicando el algoritmo de deconvolución). Este proceso se realiza siguiendo las instrucciones del fabricante del software del detector de rayos X, siguiendo los procedimientos descritos en apartados **II.2.5.5** y **II.2.6.1.1**. El procedimiento utilizado es el mismo que el empleado con los patrones porque, como se concluye en el apartado **VI.1.2**, al ser aleaciones de la misma base y, más o menos, parecidas, las condiciones de la emisión de rayos X apenas varían de un material a otro.

Se calculan los promedios y desviaciones estándar de las intensidades medidas para cada elemento, y se eliminan de la base de datos aquellos puntos de análisis que presenten algún valor que se aleje de su media más de dos veces la desviación estándar, de acuerdo con los criterios expresados en los apartados **II.2.5.6** y **II.2.6.1.2** que establecen qué puntos no deben ser considerados para el cálculo estadístico. El resto de los valores de intensidades netas pueden ser empleados en el cálculo de la concentración.

#### **VI.4.4.- CÁLCULO DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA MEDIANTE EL NUEVO MÉTODO DE MICROANÁLISIS PROPUESTO.**

La composición química el material se obtiene como el promedio de los resultados de las cuantificaciones de los veinte análisis individuales realizados (menos aquellos que sean eliminados en el paso previo).

Los veinte resultados cuantitativos individuales son el resultado de aplicar a cada uno de los conjuntos de intensidades correspondientes a los veinte espectros tratados las ecuaciones deducidas al final del apartado **VI.2**.

En resumen, sólo resta aplicar a las intensidades medidas de los elementos el modelo matemático seleccionado (el modelo **K**, tomando las variables sus valores óptimos especificados en las Tablas **VI.4**, **VI.6**, **VI.8**, **VI.10**, **VI.12**, **VI.14** y **VI.16** para este modelo; los valores del intervalo de confianza y del coeficiente de regresión se han tomado de la Tabla **VI.19**) para calcular la composición centesimal de la muestra problema. En la Figura **VI.30** se expone la forma final de estas ecuaciones.

Ecuación para el Si: Intervalo de confianza del 95 %: **0,0768**. Coeficiente  $R^2$ : **0,99564**

$$C_{Si} = I_{Si} (K'_{Cr}C_{Cr} + K'_{Fe}I_{Fe} + K'_{Ni}I_{Ni} + K'_{Mo}I_{Mo}) + \\ + I_{Si}^2 (K''_{Si} + K''_{Cr}I_{Cr} + K''_{Mn}I_{Mn} + K''_{Fe}I_{Fe} + K''_{Ni}I_{Ni}) + \\ + (K_{Mn}I_{Mn} + K_{Ni}I_{Ni} + K_{Mo}I_{Mo})$$

Ecuación para el Cr: Intervalo de confianza del 95 %: **1,2024**. Coeficiente  $R^2$ : **0,99901**

$$C_{Cr} = I_{Cr} (K_{Cr} + K'_{Si}I_{Si} + K'_{Ni}I_{Ni} + K'_{Mo}I_{Mo}) + \\ + I_{Cr}^2 (K'_{Cr} + K''_{Si}I_{Si} + K''_{Fe}I_{Fe}) + \\ + K_{Ni}I_{Ni}$$

Ecuación para el Mn: Intervalo de confianza del 95 %: **0,2028**. Coeficiente  $R^2$ : **0,99907**

$$C_{Mn} = I_{Mn} (K_{Mn} + K'_{Fe}I_{Fe} + K'_{Ni}I_{Ni}) + \\ + I_{Mn}^2 (K''_{Ni}I_{Ni}) + \\ + K_{Cr}I_{Cr}$$

Ecuación para el Fe: Intervalo de confianza del 95 %: **1,4838**. Coeficiente  $R^2$ : **0,99993**

$$C_{Fe} = I_{Fe} (K_{Fe} + K'_{Mn}I_{Mn} + K'_{Ni}I_{Ni}) + \\ + I_{Fe}^2 (K'_{Fe} + K''_{Si}I_{Si} + K''_{Cr}I_{Cr} + K''_{Ni}I_{Ni} + K''_{Cu}I_{Cu} + K''_{Mo}I_{Mo})$$

Ecuación para el Ni: Intervalo de confianza del 95 %: **0,2956**. Coeficiente  $R^2$ : **0,99962**

$$C_{Ni} = I_{Ni} (K_{Ni} + K'_{Cr}I_{Cr} + K'_{Mn}I_{Mn} + K'_{Cu}I_{Cu} + K'_{Mo}I_{Mo}) + \\ + I_{Ni}^2 (K''_{Si}I_{Si} + K''_{Cu}I_{Cu} + K''_{Mo}I_{Mo}) + \\ + K_{Mn}I_{Mn} + K_{Cu}I_{Cu}$$

Ecuación para el Cu: Intervalo de confianza del 95 %: **0,1320**. Coeficiente  $R^2$ : **0,97740**

$$C_{Cu} = I_{Cu} (K'_{Cr}I_{Cr} + K'_{Mn}I_{Mn} + K'_{Ni}I_{Ni}) + \\ + I_{Cu}^2 (K'_{Cu} + K''_{Si}I_{Si} + K''_{Mn}I_{Mn} + K''_{Fe}I_{Fe} + K''_{Ni}I_{Ni} + K''_{Mo}I_{Mo}) + \\ + K_{Cr}I_{Cr} + K_{Mn}I_{Mn} + K_{Ni}I_{Ni}$$

Ecuación para el Mo: Intervalo de confianza del 95 %: **0,1196**. Coeficiente  $R^2$ : **0,99054**

$$C_{Mo} = I_{Mo} (K'_{Fe}I_{Fe} + K'_{Ni}I_{Ni}) + \\ + I_{Mo}^2 (K''_{Si}I_{Si} + K''_{Cr}I_{Cr} + K''_{Mn}I_{Mn}) + \\ + K_{Cr}I_{Cr} + K_{Fe}I_{Fe} + K_{Ni}I_{Ni} + K_{Cu}I_{Cu}$$

**Figura VI.30.** Ecuaciones de ajuste para los elementos del estudio.  $C_i$  e  $I_i$  son, respectivamente, la concentración a calcular y la intensidad neta del elemento correspondiente;  $K_i$ ,  $K'_i$  y  $K''_i$  son las constantes de ajuste.

Para facilitar la operatividad, el cálculo de estas concentraciones puede hacerse por medio de un programa de ordenador en el que se introduzca la base de datos de intensidades y ofrezca como resultado la composición química, de una forma equivalente a la descrita en el apartado VI.3.2.

Un ejemplo de programa para estos cálculos es el indicado en el apartado VI.3.2, que se desarrolló en lenguaje BASIC (ampliamente difundido) y permite ajustar los datos de intensidades netas a concentraciones de los elementos analizados. Este programa admite como entrada un fichero en el



que se encuentra la base de datos de las intensidades netas; a la salida ofrece, en otro fichero, el cálculo de las concentraciones para cada punto analizado, el promedio y el intervalo de confianza para cada elemento. Los resultados obtenidos se incluyen en la Tabla VI.28.

**TABLA VI.28.- Composición química del acero 03LB65 (como porcentaje en masa) mediante el método propuesto.**

	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
<b>Mic.K</b>	0,36	16,73	<u>1,07</u>	72,33	8,96	0,21	0,20
<b>2<math>\sigma</math> (K)</b>	0,077	1,202	0,203	1,484	0,296	0,132	0,120

**Mic.K**, Composición química calculada por el nuevo método propuesto. **2 $\sigma$ (K)**, Intervalo de confianza del 95 % para los resultados de la calibración según el método propuesto (tomado de la Tabla VI.19).

#### **VI.4.5.- EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS DE ESTE MÉTODO DE ANÁLISIS RESPECTO A LOS DE OTRAS TÉCNICAS CONVENCIONALES.**

Para determinar realmente la bondad de los datos obtenidos, estos resultados se comparan con los del macroanálisis por FRX (que se emplean como referencia de la composición química verdadera) y con los que se obtienen mediante microanálisis ZAF (la técnica de referencia en el microanálisis EDS), empleando los mismos puntos analizados.

Para calcular las concentraciones mediante el procedimiento ZAF, incluido en el software del fabricante, se emplearon las mismas intensidades netas empleadas en la cuantificación anterior (las correspondientes a los 20 espectros). La composición "ZAF" que se obtiene de esta forma es el promedio de esos 20 análisis individuales.

Al contrastar estos resultados con los obtenidos empleando el nuevo método de cuantificación, realmente se está comparando sólo el efecto del algoritmo de cuantificación, ya que se emplean exactamente los mismos datos, los mismos espectros corregidos de la misma forma, pero tratados de forma diferente al final. La confianza estadística de los datos es la misma, ya que corresponden en ambos casos a los mismos análisis individuales con los que se obtiene el promedio.

En la Tabla VI.29 se presentan los resultados obtenidos cuando se ha analizado la misma muestra de acero mediante FRX y microanálisis SEM-EDS, cuantificando con el procedimiento ZAF y con el método propuesto (datos de la Tabla VI.28). En la tabla también se incluye el error cometido (diferencia entre la composición obtenida por macroanálisis de FRX y la obtenida en el microanálisis).

**TABLA VI.29.- Composición química del acero 03LB65 (como porcentaje en masa) según diferentes métodos de análisis.**

	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
<b>Mic.K</b>	0,36	16,73	1,07	72,33	8,96	0,21	0,20
<b>FRX</b>	<b>0,41</b>	<b>17,52</b>	<b>1,12</b>	<b>71,47</b>	<b>8,67</b>	<b>0,30</b>	<b>0,28</b>
<b>Er (K)</b>	0,05	0,79	0,05	-0,86	-0,29	0,09	0,08
<b>2<math>\sigma</math> (K)</b>	0,077	1,202	0,203	1,484	0,296	0,132	0,120
<b>ZAF</b>	1,09	18,36	1,16	71,25	7,33	0,30	0,51
<b>Er (ZAF)</b>	-0,68	-0,84	-0,04	0,22	1,34	0,00	-0,23

**Mic.K**, Composición química calculada por el nuevo método propuesto. **FRX**, Composición química calculada por Fluorescencia de Rayos X. La concentración de hierro especificada en **FRX** está calculada por diferencia. **Er (K)**, Diferencia entre la composición química calculada por el nuevo método y por FRX. **2 $\sigma$ (K)**, Intervalo de confianza del 95 % para los resultados de la calibración según el método propuesto (tomado de la Tabla VI.19). **ZAF**, Composición química calculada según la cuantificación ZAF. **Er (ZAF)**, Diferencia entre la composición química calculada por el método ZAF y por FRX.

Como se puede observar, los resultados que se han obtenido con la muestra problema están dentro del intervalo de error admitido en todos los casos. Además, en general son mejores que los resultados que se obtienen para la cuantificación ZAF (en este caso también se ofrecen resultados promedio de 20 análisis, aunque habitualmente no se realicen tantos análisis para determinar una composición química), especialmente para silicio, níquel y molibdeno.

De esta forma se comprueba que el método de microanálisis propuesto es útil para el análisis de muestras de acero desconocidas, siempre que se preparen de la forma adecuada. Una aplicación directa del método será el análisis de fases diferentes en un acero heterogéneo, análisis este que no puede realizarse por técnicas "macro".

Es necesario resaltar que deben analizarse todos los elementos que se observen en el espectro de emisión y que las concentraciones de estos deben estar incluidas en los intervalos de aplicabilidad señalados en la Tabla VI.19.

## VI.5.- MONITORIZACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO.

En general los métodos de análisis están sujetos a la influencia de factores externos algunos conocidos y otros no, así como a variaciones erráticas y estocásticas que afectan a la medida. En algunas técnicas estos efectos son difíciles de controlar, y los equipos de medida están compuestos en realidad con dos instrumentos, en uno de ellos se efectúa la medida que se pretende realizar mientras en el otro se mide simultáneamente un "blanco"; en este caso, la medida contrastable es la diferencia entre la muestra y el blanco. El empleo de blancos es muy común, por ejemplo, en las técnicas de análisis químico por vía húmeda.

El análisis en fase sólida presenta la dificultad adicional de no poder utilizar blancos, ya que, cuando se trabaja con *soluciones sólidas* todos los elementos presentes constituyen la matriz (por ejemplo, en este trabajo se han considerado en análisis de los elementos Si, P, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Sn en muestras de acero), de forma que, si se elimina un componente, automáticamente se modifica la matriz, con lo que no se puede contrastar con la muestra problema.

Cuando se trabaja con técnicas de análisis en fase sólida, es necesario controlar la repetibilidad del análisis de otra forma. Habitualmente se consigue fijando escrupulosamente las condiciones de trabajo del sistema analítico, dejándolo que se estabilice durante el tiempo necesario y preparando la superficie de la muestra según un procedimiento que es necesario seguir rigurosamente, ya que de él depende la repetibilidad. A veces la aplicación de una fuerza diferente en la sujeción de una muestra en un dispositivo de lijado puede ser suficiente para que el resultado no sea ajustado.

A pesar de que se tomen todas esas precauciones, existen pequeñas variaciones incontrolables que poco a poco van haciendo que las condiciones del sistema cambien. Esto conduce a que los valores de las constantes de ajuste cambien con el tiempo.

Por tanto, periódicamente es necesario comprobar el grado de ajuste de los coeficientes de regresión de los diferentes elementos analizados. En los Laboratorios en los que existe un alto grado de exigencia en cuanto a la fiabilidad analítica junto con un alto nivel de trabajo en los equipos de análisis, es necesario realizar esta comprobación, monitorización, con mucha frecuencia (incluso varias veces al día).

Considerando a los microscopios electrónicos de barrido como sistemas analíticos (como se hace en este trabajo) la monitorización no es una actividad que sea necesaria muy a menudo, ya que estos sistemas suelen ser muy estables en sus condiciones de trabajo habituales siempre que se respetan unas

normas sencillas (principalmente, dejar estabilizar el haz de electrones antes de comenzar a medir). En otro caso, si no se respetan estas normas, la calidad de imagen (que es la característica principal más apreciada de estos equipos) se degradaría de forma importante.

Para considerar el intervalo de tiempo necesario para la monitorización, hay que tener en cuenta el tiempo de análisis y las formas habituales de trabajo del Laboratorio. En el Capítulo V, donde se detallan el procedimiento de trabajo y las condiciones de adquisición, se indica que el análisis de una muestra debe completarse dentro de una jornada de trabajo. Es evidente que esta es una técnica lenta, por otra parte, permite el análisis de fases o partículas que no pueden analizarse por otra vía.

De acuerdo con la experiencia acumulada en esta investigación, especialmente en el estudio de repetibilidad, apartado VI.3, si la utilización del método es continua, es recomendable llevar a cabo la comprobación, o monitorización, al menos una vez a mes. Cuando el empleo del método de microanálisis es sólo eventual es necesario realizar la monitorización, antes de llevar a cabo las medidas, si hace más de un mes que se realizó la última. Por último, es necesario realizar la monitorización siempre que se produzca algún hecho que pueda afectar a la calidad de los resultados, por ejemplo, es necesario realizar una monitorización siempre que se instale un filamento nuevo en el SEM.

La monitorización se realiza tomando una muestra de un material que se ajuste a los requerimientos que se les exigen a los patrones (homogeneidad química y estructural). La composición de este material debe ser conocida correctamente y, además, debe carecer de otros elementos aparte de los que se analizan (o al menos, si los hay, deben estar en cantidad inferior a la necesaria para que puedan ser detectados con la técnica analítica).

Un ejemplo de material apto para ser empleado como *monitor* es el acero tipo ACX 140 descrito en la introducción del apartado VI.4, cuya composición “verdadera” se analiza en el apartado VI.4.1.

La composición química de esta muestra se analiza mediante SEM-EDS como si fuera desconocida y se compara con los valores de referencia. Como se describe en los apartados VI.4.2 a VI.4.5, cuando se está llevando a cabo un análisis de análisis de *monitor* no es necesario efectuar la cuantificación ZAF.

En el caso de que para *alguno de los elementos* la diferencia entre el valor obtenido por microanálisis y la composición certificada por FRX ( $Er(K)$  en la Tabla VI.29) sea superior al intervalo de confianza del 95 % de la calibración ( $2\sigma(K)$  en la Tabla VI.29) es necesario volver a realizar la calibración desde el principio, de acuerdo con la metodología descrita en los apartados VI.1 y VI.2.

Una forma correcta para realizar la monitorización es, por ejemplo, el trabajo descrito en el apartado VI.4 (sin realizar la cuantificación ZAF). La monitorización da como resultado “no correcto” cuando para alguno de los elementos analizados se cumple que  $Er(K) > 2\sigma(K)$  (en la Tabla VI.29 se definen  $Er(K)$  y  $2\sigma(K)$ ).

En resumen, la monitorización es una tarea que hay que realizar periódicamente para comprobar que los coeficientes de regresión que se están aplicando continúan siendo válidos. Si el ejercicio de monitorización da como resultado “no correcto”, hay que realizar de nuevo la calibración del sistema.

## VI.6.- COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS DEL NUEVO MÉTODO DE MICROANÁLISIS CON LOS DE OTRAS TÉCNICAS.

Como parte final de esta fase de trabajo, se pretende comparar los resultados que se obtienen empleando el nuevo método de microanálisis, **Mic.K**, con los que se obtienen con técnicas de microanálisis convencionales y con los que se pueden obtener mediante técnicas de macroanálisis más o menos afines. Para establecer la comparación de los resultados se han seleccionado las técnicas más tradicionales que emplean rayos X para la determinación de la composición química de las muestras, por una parte el microanálisis con cuantificación ZAF, y por otra la Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X, con detectores de dispersión de longitudes de onda, FRX; y también con detector de EDS, FRX-EDS.

La comparación con el microanálisis ZAF se realiza, como se indica en el apartado VI.4.5, empleando los mismos espectros que se usaron para construir la regresión, las mismas intensidades netas, que se cuantifican en este caso con la técnica ZAF. Los valores que se presentan son la media de los 20 datos adquiridos, de esta forma el valor que se obtiene de la cuantificación ZAF tiene una mayor probabilidad estadística de acercarse al valor medio (la que sería la composición química verdadera que se obtiene con esa técnica), puesto que, habitualmente no se emplean tantos análisis individuales para definir la composición química de una fase. Si se hubieran seleccionado menos puntos, podría achacarse que la comparación estaba sesgada a favor del modelo propuesto ya que la cantidad de sustancia analizada sería mayor y, por tanto, la mejoraría la fiabilidad estadística de los resultados del método.

La fiabilidad de los resultados de composición química de un material (o una fase) está íntimamente relacionada con el volumen total analizado. Antes de analizar los datos que se presentan, es necesario tener en consideración que en las técnicas de Fluorescencia de Rayos X (cualquiera que sea el sistema detector que se emplee) se irradia habitualmente un área que excede de  $5 \text{ cm}^2$  y la profundidad que alcanza la radiación se considera típicamente de unas  $5 \mu\text{m}$ .

Por otra parte, en las técnicas de microanálisis el área irradiada es menor a  $1 \mu\text{m}^2$  y la profundidad en la que se generan los rayos X está, dependiendo del potencial de aceleración empleado, en torno a  $1 \mu\text{m}$  (como se indica en el apartado I.5 de la Introducción); esto significa que se está analizando un volumen de, aproximadamente,  $10^{-12} \text{ cm}^3$  y la masa de acero analizada es de unos  $7,8 \times 10^{-12} \text{ g}$ .

### VI.6.1.- COMPARACIÓN CON LA FLUORESCENCIA DE RAYOS X CON DETECTORES DE DISPERSIÓN DE LONGITUDES DE ONDAS.

Esta técnica es la de mayor fiabilidad y rapidez de análisis de este grupo, los análisis con esta técnica se han empleado para determinar la composición química de referencia de los materiales analizados.

Para comparar con la técnica FRX, se han utilizado los datos de trabajo de un equipo instalado en la empresa ACERINOX, Tabla VI.30 (datos tomados de la Tabla II.1; Guerrero, 1.995). Se trata de un espectrómetro marca Philips, modelo PW 1600, y que se emplea en la citada empresa de forma habitual para el análisis de la composición química de sus productos.

**TABLA VI.30.- Rango de aplicación del equipo de FRX Philips PW 1600/10 en el análisis de aceros.**

	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
<b>RMS</b>	0,0151	0,0536	0,0258	-	0,0346	0,0115	0,0115
<b>L (i)</b>	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00
<b>L (s)</b>	3,20	25,00	13,10	-	29,30	3,70	3,60

**RMS**, Raíz cuadrática media, este parámetro se deriva de la expresión de la varianza (Guerrero, 1.995) y, por tanto, está relacionado con la desviación estándar. **L (i)**, Límite inferior de la curva de regresión. **L (s)**, Límite superior.

El número de patrones utilizados en la calibración de este equipo varía en función del elemento, oscilando entre 115 para molibdeno y 150 para silicio (para elementos como titanio, niobio o estaño se emplean menos patrones, pero estos elementos no se detectan en la matriz de los aceros del Disco de Patrones mediante SEM-EDS). En un equipo de este tipo, configurado para el análisis de aceros, se instala un detector, llamado canal, para cada elemento que se pretende analizar. En un acero el hierro es el constituyente mayoritario de la matriz y se calcula por diferencia hasta 100 % (cuando la composición se expresa como porcentaje en masa).

La "máscara" a través de la que se irradia la muestra es circular, con un diámetro de 27 mm, lo que implica que el área irradiada en esta muestra es de 5,73 cm<sup>2</sup>. Considerando una penetración del haz de rayos X de unos 5 µm, el volumen total analizado es de 2,86×10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup> y la masa de acero analizada en este caso es de aproximadamente 2,23×10<sup>-2</sup> g (asumiendo que la densidad es de 7,8 g/cm<sup>3</sup>).

### VI.6.2.- COMPARACIÓN CON LA FLUORESCENCIA DE RAYOS X CON DETECTORES DE DISPERSIÓN DE ENERGÍAS.

Para comparar los resultados del nuevo método de microanálisis con los del macroanálisis mediante FRX-EDS no fue posible localizar ninguna empresa o centro de investigación que emplease este tipo de técnicas en el análisis de acero. Por tanto, se contactó con dos empresas fabricantes de este tipo de equipos ampliamente implantados en el mercado que prestaron su colaboración a través de sus respectivos Laboratorios de Aplicaciones.

La primera ha sido *Philips Instrumentación Electrónica*, fabricante de los equipos marca Philips en los que integra detectores EDS marca *EDAX*, la segunda ha sido *Thermo Optek*, fabricante de los equipos marca *ARL* y *KEVEX*.

En sendas visitas a los Laboratorios de Aplicaciones de las empresas citadas se siguió el mismo procedimiento para obtener rectas de calibrado para el análisis de aceros mediante la técnica de FRX-EDS.

A partir de quince aceros similares a los empleados para construir el **Disco de Patrones** (en cuanto a a composición química de los mismos) y utilizando el software específico de cada sistema (*Philips PV 9550* y *KeveX 700 AT*) se construyeron las curvas de calibrado. A partir de estas curvas de calibrado se extrajeron los parámetros que definen la calidad de las mismas, que vienen expresados de formas diferentes en cada aplicación.

Los resultados obtenidos al emplear los diferentes equipos de ambos fabricantes son similares (lo que es bastante razonable, puesto que se analizaron los mismos materiales y con la misma técnica analítica). En la Tabla VI.31 se incluye el valor del error que se comete con los materiales empleados en la construcción de la regresión (promediado para los dos sistemas FRX-EDS empleados, ya que los resultados individuales son del mismo orden) y se compara este error promedio con el obtenido para el nuevo método de microanálisis (tomado de la Tabla VI.19).

En los equipos de FRX-EDS el tubo de rayos X que se emplea como fuente de la radiación es del mismo tipo que el empleado en el sistema de FRX convencional, por tanto, la profundidad que alcanza la radiación es equivalente, 5  $\mu\text{m}$  aproximadamente.

Por otra parte, también la "máscara" a través de la que se irradia la muestra es circular en ambos casos, de 27 mm de diámetro en el equipo de Philips (igual que la anterior). La máscara empleada en el equipo de KeveX es 30 mm de diámetro, lo que implica que el área irradiada es de



7,07 cm<sup>2</sup> y el volumen analizado de  $3,53 \times 10^{-3}$  cm<sup>3</sup>. La masa de acero analizada en el equipo de Philips es de, aproximadamente,  $2,23 \times 10^{-2}$  g, y en el de Kevex de unos  $2,76 \times 10^{-2}$  g.

### VI.6.3.- COMPARACIÓN CON EL MICROANÁLISIS SEM-EDS CON CUANTIFICACIÓN ZAF

Otro de los objetivos a cumplir es comparar los resultados que se obtienen con el nuevo método de análisis con los que se pueden obtener con la técnica de cuantificación tradicional, ZAF. Para establecer esta comparación de resultados se han tomado las mismas intensidades netas con las que se han construido las rectas de calibrado, y se les ha aplicado la cuantificación ZAF del programa *QUANTEX* de Kevex (descrito en el apartado II.1.2.2.1).

En la Tabla VI.31 se presentan los resultados de error promedio cometido (diferencia entre la concentración certificada y la calculada mediante SEM-EDS-ZAF, en valor absoluto) al aplicarle los algoritmos de cálculo ZAF a las intensidades medidas. Estos resultados son los citados en la Tabla VI.29.

Como se indica en el apartado VI.4.5, al comparar estos resultados con los obtenidos empleando el nuevo método de cuantificación, se están comparando sólo el efecto del algoritmo de cuantificación. La confianza estadística de los datos es la misma, ya que son los mismos análisis individuales cuantificados de forma diferente.

En este caso se ha hecho el promedio de 20 análisis individuales (por tanto, el volumen total analizado es veinte veces el de un análisis individual,  $10^{-12}$  cm<sup>3</sup>, como se indica al principio de este apartado). La masa total de acero analizada con esta técnica es de  $1,56 \times 10^{-10}$  g, aproximadamente.

La mejora en el error promedio para el nuevo método de microanálisis, **Mic.K**, respecto a la cuantificación ZAF puede estimarse, a partir de los datos citados en la Tabla VI.31. Resulta ser del 72,3 % para el silicio, 31,2 % para el cromo, 75,3 % para el manganeso, 47,8 % para el hierro, 75,5 % para el níquel, 33,3 % para el cobre y 81,0 % para el molibdeno.

En general, se observa una mejora mayor en los elementos con una interferencia fuerte, bien los minoritarios (en los que la señal de ruido es más intensa que el pico propiamente dicho), bien los elementos con un fuerte solapamiento como el manganeso.

Estos resultados evidencian las carencias de la cuantificación para afrontar estos problemas espectrales, estas carencias pueden soslayarse con este nuevo método de microanálisis.

**TABLA VI.31.- Rango de aplicación y error promedio para FRX-EDS (Philips PV 9550 y Kevex 700 AT), SEM-EDS-ZAF y SEM-EDS (Mic.K).**

	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
<b>Er (Mic.K)</b>	0,018	0,229	0,019	0,264	0,033	0,016	0,015
<b>Er (ZAF)</b>	0,065	0,333	0,077	0,506	0,135	0,057	0,079
<b>Er (FRX)</b>	0,010	0,020	0,024	0,210	0,006	0,024	0,010
<b>L (i)</b>	0,00	0,00	0,00	55,00	0,00	0,00	0,00
<b>L(s)</b>	1,50	25,00	12,50	100,00	20,00	1,50	2,50

**Er (Mic.K)**, Media de los errores absolutos entre las concentraciones certificadas y calculadas para el método de cuantificación propuesto. **Er (ZAF)**, error, calculado como el anterior, para los datos cuantificados por el método ZAF. **Er (FRX)**, error, calculado como el anterior, para los datos adquiridos y cuantificados por un sistema FRX-EDX, promedio de los dos sistemas empleados. **L (i)**, Límite inferior de la curva de regresión. **L (s)**, Límite superior.

#### **VI.6.4.- EVALUACIÓN GLOBAL DE LOS RESULTADOS.**

Analizando los resultados expresados en la Tabla VI.31, se observa que con el nuevo método de microanálisis se obtiene una precisión (menor error en la aplicación) mucho mejor que con la cuantificación ZAF para estos materiales de matriz compleja. En algunos casos, como en el silicio, el manganeso, el cobre y el molibdeno, estos valores de error promedio se aproximan a los que se obtienen con técnicas de macroanálisis como la FRX-EDS.

Otra conclusión del análisis de los datos de error es que con una técnica de microanálisis se obtienen resultados en general muy próximos a los de una técnica de macroanálisis en la que se emplea el mismo tipo de detector, FRX-EDS.

Estos resultados son aún más sorprendentes cuando se considera el volumen, y por extensión la masa de material, analizado en cada caso. Considerando que en las técnicas de microanálisis se han analizado 20 puntos, se analizó un volumen de  $2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3$  y en las técnicas de macroanálisis entre  $2,86 \times 10^{-3}$  y  $3,53 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ ; lo que expresado como masa implica que mediante microanálisis se analizaron  $1,56 \times 10^{-10} \text{ g}$  de

acero y entre  $2,23 \times 10^{-2}$  y  $2,76 \times 10^{-2}$  g mediante macroanálisis de FRX. Es decir, mediante microanálisis SEM-EDS se analiza una cantidad de materia entre 143 y 177 millones de veces menor que por macroanálisis FRX.

El mayor inconveniente que presenta el nuevo método de microanálisis es el tiempo de análisis (desde que la muestra se sitúa dentro del equipo de análisis hasta que se obtiene una copia impresa de los resultados). Con una técnica de macroanálisis FRX convencional se analiza una muestra en aproximadamente 1 minuto. En la técnica de macroanálisis FRX-EDS el tiempo de análisis es de unos 3 ó 4 minutos.

Sin embargo, con este nuevo procedimiento de microanálisis en el sistema SEM-EDS convencional, en la adquisición de los 20 análisis se tarda aproximadamente 1,5 horas y para la obtención de las intensidades netas y la cuantificación es necesaria otra hora más, 2,5 h en total. Este aspecto, francamente desfavorable, se compensa con la posibilidad de realizar análisis precisos de pequeñas cantidades de material, como pueden ser los granos individuales de una fase determinada en un material complejo.

Conviene señalar que las técnicas de macroanálisis se suelen emplear para el control de procesos en los que está implicado el acero líquido, donde el factor tiempo es definitivamente importante en la productividad.

Las técnicas de microanálisis, por otro lado, están implicadas en la innovación, la investigación y el desarrollo. El factor tiempo en este caso no es determinante, sí puede ser determinante el conocimiento lo más exacto posible de ciertos aspectos microestructurales que pueden traducirse en claves de nuevos aceros, mejoras sustanciales de la calidad, avances en nuevas propiedades, etc.

## VI.7.- PATENTES DEL MÉTODO DE MICROANÁLISIS.

Igual que se hizo con el Disco de Patrones, apartado IV.5, se ha evaluado la potencial aplicación industrial de este método de microanálisis para aleaciones metálicas. Para aplicar este método se emplea un sistema SEM-EDS convencional con un algoritmo matemático para obtener resultados por regresión en matrices complejas, hasta siete elementos. Esta regresión permite la obtención de resultados mejorados respecto a los que se obtienen con técnicas convencionales.

Las técnicas generalistas, como ZAF (apartado I.6.2), no tienen suficiente precisión y exactitud cuando se trata de matrices complejas con problemas de interferencias espectrales graves (por ejemplo Cr/Mn/Fe o Ni/Cu). Tradicionalmente, las técnicas de regresión se aplican nada más que a aleaciones binarias y, además, sin interferencias espectrales (como las de Fe-Ni), apartado I.6.5.

Este nuevo método de microanálisis de rayos X ha sido patentado para su empleo en el microanálisis cuantitativo de aleaciones metálicas (patente española de un "Método para el Microanálisis Cuantitativo de Rayos X de Aleaciones Metálicas Basado en un Conjunto de Muestras Patrón de la Aleación y un Modelo Matemático de Ajuste", Ref. N° P9601013, de Fernández de Castillo, Botella y Almagro, 1.996a).

En el informe de la patente se describe el rango de utilización del método y las condiciones para su empleo, así como los pasos a seguir necesarios para obtener unos resultados correctos.

En resumen, el método se basa en la aplicación de un dispositivo, el Disco de Patrones, ya protegido por la patente española n° P9500880, apartado IV.5, que contiene un conjunto de aleaciones de la misma base metálica, homogéneas química y estructuralmente, adecuados para su utilización como patrones en el microanálisis cuantitativo de la aleación metálica de interés, en sistemas de análisis de rayos X que utilizan detectores de dispersión de energías (EDS), o de dispersión de longitudes de ondas (WDS), acoplados a sistemas que emplean un cañón de electrones como fuente de excitación, como pueden ser un microscopio electrónico de barrido (SEM) o una microsonda (EPMA).

Empleando dicho dispositivo se calibra el sistema de análisis, se prepara la muestra a analizar, se obtienen las intensidades netas de cada elemento y se introducen los valores de las intensidades netas en ecuaciones de ajuste que relacionan matemáticamente las intensidades medidas de los elementos con la

composición centesimal para calcular la composición química de la muestra problema.

Esta patente española fue finalmente aceptada con fecha 4 de diciembre de 1.998 y publicada en el Diario Oficial de la Oficina Española de Patentes en su número del 1 de Febrero de 1.999.

Siguiendo el proceso de protección de los resultados de la investigación, se ha realizado la patente del método de microanálisis cuantitativo de rayos X para aleaciones metálicas en los países del Convenio de Munich, **Patente Europea**. Esta patente se ha realizado reivindicando la prioridad de las patentes españolas nº **P9500880** "DISPOSITIVO QUE CONTIENE UN CONJUNTO DE MUESTRAS PATRÓN DE ACEROS PARA EL MICROANÁLISIS CUANTITATIVO DE ALEACIONES METÁLICAS DE BASE HIERRO" y nº **P9601013** "MÉTODO PARA EL MICROANÁLISIS CUANTITATIVO DE RAYOS X DE ALEACIONES METÁLICAS BASADO EN UN CONJUNTO DE MUESTRAS PATRÓN DE LA ALEACIÓN Y UN MODELO MATEMÁTICO DE AJUSTE" (patente europea "X-Ray Quantitative Microanalysis Method for Metal Alloys", método de microanálisis cuantitativo de Rayos X para aleaciones metálicas, ref. Nº **96500055.7**, publicación Nº **EP 0 742 434 A1**, de Fernández de Castillo, Botella y Almagro, 1.996b).

En este informe, se describe tanto la construcción y mantenimiento del Disco de Patrones, descritos en la primera patente española, como los pasos necesarios para realizar la calibración del sistema, la construcción de la curva de calibrado, y la monitorización del método que es necesario realizar periódicamente para asegurar la calidad de los resultados que se obtienen, etapas incluidas en la segunda patente española.

Una vez obtenida la patente sobre los resultados de la investigación, la siguiente etapa debe ser la extensión del método analítico a otros instrumentos y técnicas (también podrá aplicarse a otras aleaciones metálicas, aunque esto implique el desarrollo previo de un nuevo conjunto de patrones). El empleo del nuevo método microanalítico con otros instrumentos y técnicas permitirá, por una parte, la posibilidad de utilizar una nueva tecnología analítica mejorada (en el microanálisis) que no requiere de nuevas inversiones, por otra, aquellas instalaciones en las que se emplee el mismo conjunto de patrones, obtendrán resultados microanalíticos totalmente reproducibles, posibilidad esta que no existe en la actualidad.

**ABRIR PARTE 2ª - VII.**

